

Synthetische und mechanistische Studien
am Beispiel von η^2 -Alkin- und η^1 -Vinylidenkomplexen
des Molybdäns und Wolframs

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Fachbereich Chemie)
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Seyed Javad Mohsseni-Ala
aus Tabriz, Iran

Gießen 2004

Dekan:	Prof. Dr. Jürgen Mayer
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Junes Ipaktschi
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Rainer Askani
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Dezember 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2001 bis Dezember 2004 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Junes Ipaktschi

danke ich aufrichtig für die Themenstellung und die stets gewährte Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Diskussionen während der Durchführung meiner Arbeit.

Frau Dr. Heike Hausmann und Herrn Dr. Hans Peter Reisenauer gilt mein herzlicher Dank für die hilfreichen Diskussionen bei der Auswertung der NMR-Spektren sowie für Ihre stete Unterstützung bei der Planung und Durchführung der NMR-Experimente. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Jörg Glatthaar, der mir immer bei spektroskopischen Experimenten und Fragen zur Seite stand.

Weiterer Dank gebührt Herrn Dipl. Chem. Ansgar Dülmer für dessen kompetente Unterstützung und unermüdliche Hilfsbereitschaft bei der Röntgenstrukturanalyse,

Frau Gertrud Stammler und Antonie Pospiech für die Erledigung von IR- und NMR-Standard Messungen,

sowie den Angehörigen der Glasbläserei und Chemikalienausgabe.

Schließlich möchte ich all meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Ipaktschi und Arbeitsgruppe Schreiner danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.

Justus von Liebig (Deutschland 1803-73)

Für meine Eltern und Leila

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
1	Metallorganische Chemie	1
1.1	Bindungsverhältnisse in metallorganischen Verbindungen	3
1.2	Übergangsmetall-Vinylidenkomplexe	6
1.3	η^2 -Alkinkomplexe	9
1.4	Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen zu η^1 -Vinylidenkomplexen	10
1.5	Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplexen zu η^2 -Alkinkomplexen	13
2	Materialien mit NLO-Eigenschaften	16
3	Problemstellung	19
B	Untersuchung der Umlagerung von η^1-Vinylidenkomplex 14 zum η^2-Alkinkomplex 39	22
1	Umlagerung von η^1-Vinylidenkomplex 14 zum η^2-Alkinkomplex 39	22
2	Kinetische Untersuchungen	23
2.1	Kinetischer Isotopeneffekt	23
2.2	Bestimmung der Reaktionsordnung	25
2.3	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	29
2.3.1	Bestimmung der Geschwindigkeitkonstanten für die Umlagerung 14 \rightarrow 39 und 14-<i>d</i> \rightarrow 39-<i>d</i> bei verschiedenen Temperaturen in Toluol- <i>d</i> ₈ und daraus berechneter Isotopeneffekt	29
2.3.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umlagerungen 14 \rightarrow 39 und 14-<i>d</i> \rightarrow 39-<i>d</i> in Toluol- <i>d</i> ₈	31
2.3.3	Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsparameter für die Umlagerung von 14 zu 39 und 14-<i>d</i> zu 39-<i>d</i> in Toluol- <i>d</i> ₈	33
2.3.4	Bestimmung der Geschwindigkeitkonstanten für die Umlagerung von 14 zu 39 in Ethanol- <i>d</i> ₅ und von 14-<i>d</i> zu 39-<i>d</i> in Ethanol- <i>d</i> ₆ bei verschiedenen Temperaturen und Berechnung des Isotopeneffekts	38

2.3.5	Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umlagerung von 14 zu 39 in Ethanol- d_5 und 14-d \rightarrow 39-d in Ethanol- d_6	39
2.3.6	Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsparameter für die Umlagerung von 14 zu 39 in Ethanol- d_5 und 14-d zu 39-d in Ethanol- d_6	41
3	H/D-Austausch-Experiment	44
4	Mechanismus der Umlagerung von 14 zu 39	45
5	Zusammenfassung	47
C	Reaktion von Inaminen mit Wolfram-η^1-Vinylidenkomplexen $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}]$	48
1	Umsetzung von Inaminen 43a-b mit $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$ (17)	48
1.1	Charakterisierung der Cyclobutenylidenkomplexe 44a-b und 45a-b	48
1.2	Röntgenstrukturanalyse des Cyclobutenylidenkomplexes 44a	49
1.3	NLO-Eigenschaften von Komplex 44a	54
2	Umsetzung der Inamine 43a-b mit $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (16)	55
2.1	Charakterisierung der Komplexe 46a-b	55
2.2	Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 46a	57
3	Umsetzung von Inamin 43a mit $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (47)	59
3.1	Charakterisierung des Komplexes 48	59
3.2	Röntgenstrukturanalyse von Komplex 48	60
3.3	Charakterisierung von Komplexes 49	63
4	Mechanismen der Bildung von 44a-b, 45a-b, 46a-b, 48 und 49	65
5	Zusammenfassung	68
D	Reaktion von Enaminen mit Wolfram-η^1-Vinylidenkomplexen $(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$	70
1	Allgemeiner Überblick über die Reaktionen von Acetylenen mit Iminium-Ionen	70
2	Reaktion von $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (47) mit Enaminen 57a-e	72
2.1	Charakterisierung der Vinylcarbenkomplexe 58a-e	73

2.2	Röntgenstrukturanalyse des Vinylcarbenkomplexes 58a	74
2.3	Charakterisierung des Komplexes 61	78
2.4	Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 61	78
3	Mechanistische Untersuchungen	79
3.1	Umsetzung von η^1 -Vinylidenkomplex 47-d₂ mit Enamin 57b	81
3.2	Umsetzung der Acetylidkomplexe 65 , 13 und 12 mit Iminium-Ionen 66a-d	81
3.2.1	Charakterisierung der Komplexe 67a-d und 68	84
3.3	Charakterisierung des Zwischenproduktes der η^1 -Vinylidenkomplexe 63a und 63g .	85
4	Bestimmung der kinetischen Daten der Umlagerung des η^1-Vinylidenkomplex-Zwischenprodukts 63a zum Vinylcarbenkomplex 58a	89
5	Relaxationseffekte im ¹H NMR-Spektrum von Vinylcarbenkomplex 64	96
6	Zusammenfassung	98

E	Experimenteller Teil	100
----------	-----------------------------	------------

1	Allgemeine Hinweise	100
1.1	Schutzgas, Lösungsmittel und Reagenzien	100
1.2	Chromatographiematerialien	102
1.3	Spektrometer	102
2	Beschreibung der Versuche	103
2.1	Versuche zur Bestimmung der kinetischen Daten der thermischen Umlagerung von 14 \rightarrow 39 und 14-d \rightarrow 39-d	103
2.1.1	Darstellung von η^2 -(<i>tert</i> -Butylacetylen)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-nitrosyl-molybdän (39)	103
2.1.2	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-deutero-3,3-dimethyl-1-butenyliden)-nitrosyl-molybdän (14-d)	104
2.1.3	Bestimmung der kinetischen Daten der thermischen Umlagerung von 14 \rightarrow 39 und 14-d \rightarrow 39-d	105
2.2	Umsetzung von η^1-Vinylidenkomplexe mit Inaminen	108
2.2.1	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl-[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (44a und 45a)	108

2.2.2	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl- [3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (44b und 45b)	110
2.2.3	Darstellung von [(η^5 -C ₅ H ₅)(NO)(CO)]W=C[N(C ₂ H ₅) ₂]C(CH ₃)=C=CH[C(CH ₃) ₃] (46a)	112
2.2.4	Darstellung von [(η^5 -C ₅ H ₅)(NO)(CO)]W=C[N(C ₂ H ₅) ₂]C(C ₂ H ₅)=C=CH[C(CH ₃) ₃] (46b)	114
2.2.5	Darstellung des binuklearen Komplexes 48	115
2.2.6	Darstellung des bicyclischen Carben Komplexes 49	116
2.3	Umsetzung von η^1-Vinylidenkomplexe mit Enaminen und Umsetzung von Acetylidkomplexe mit Iminium-Ions	118
2.3.1	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(deuterovinyliden)- nitrosyl-wolfram (47-d₂)	118
2.3.2	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden)- ethyliden]nitrosyl-wolfram (58a)	119
2.3.3	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclopentyliden)- ethyliden]nitrosyl-wolfram (58b)	120
2.3.4	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(3-ethyl-2-pentenyliden)- nitrosyl-wolfram (58c)	121
2.3.5	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-(2-methylpropyl)- 5-methyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (58d)	122
2.3.6	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-isopropyl-4-methyl- 2-pentenyliden]nitrosylwolfram (58e) und des tricyclischen Aminocarbenkomplexes 61	124
2.3.7	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-deutero-2-(2'-deutero cyclopentyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (64)	126
2.3.8	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden-2- phenyl)ethyliden]nitrosyl-wolfram (67a)	127
2.3.9	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-methyl-2-butenyliden] nitrosyl-wolfram (67b)	128
2.3.10	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-methyl-2-pentenyliden] nitrosyl-wolfram (67c)	130

2.3.11	Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (67d) und Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-[4-ethyl-1-(N-pyrrolidino)-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (68)	131
2.3.12	<i>In situ</i> Darstellung und Charakterisierung des η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukts 63a mit Hilfe der IR- und UV/Vis-Spektroskopie und von η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukts 63g mit Hilfe der NMR-Spektroskopie	133
2.3.13	Bestimmung der kinetischen Daten für die thermische Umlagerung des η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukts 63a zum Vinylcarbenkomplex 58a	135
F	Röntgenographische Daten	137
1	Röntgenstrukturdaten von Komplex 44a	137
2	Röntgenstrukturdaten von Komplex 46a	144
3	Röntgenstrukturdaten von Komplex 48	150
4	Röntgenstrukturdaten von Komplex 58a	161
5	Röntgenstrukturdaten von Komplex 61	174
G	Spektren	180
1	^1H NMR-Spektren	180
2	^{13}C NMR-Spektren	193
3	IR-Spektren	205
H	Kinetische Daten	217
1	Kinetische Daten Der Umlagerung von 14 \rightarrow 39 und 14-d \rightarrow 39-d	217
1.1	Bestimmung der Reaktionsordnung von 14 \rightarrow 39 in Toluol- d_8	217
1.2	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von 14 \rightarrow 39 und 14-d \rightarrow 39-d in Toluol- d_8	221

1.3	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von 14 → 39 in Ethanol- d_5 und 14-d → 39-d in Ethanol- d_6	229
2	Kinetische Daten Der Umlagerung von 63a → 58a	238
2.1	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von 63a → 58a in THF- d_8	238
<hr/>		
I	Literaturverzeichnis	242
<hr/>		
J	Formelverzeichnis	252
<hr/>		
K	Publikationen	256
<hr/>		

Abkürzungsverzeichnis

<i>A</i>	Arrhenius-Faktor	<i>I</i>	Intensität
äqu.	Äquivalenz	IR	Infrarot
a, b, c	Gitterkonstanten	J	Joul
a*, b*, c*	reziproke Gitterkonstanten	nJ	Kopplungskonstante mit Ordnung n
Abb.	Abbildung	K	Kelvin
ber.	berechnet	<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
C	Coulomb	k_B	Boltzmann-Konstante
°C	Grad Celsius	kcal	Kilokalorie
ca.	zirka	kJ	Kilojoule
cal	Kalorien	L	Ligand
cm	Zentimeter	M	Metall
Cp	η^5 -Cyclopentadien(yl)	M^+	Molekül-Ionenpeak
d.h.	das heißt	Me	Methyl
dippe	1,2-Bis(diisopropylphosphano)ethan ($Pr^i_2PCH_2CH_2PPr^i_2$)	mg	Milligramm
d ⁿ	formale d-elektronen-Konfiguration	MHz	Megahertz
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan ($Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$)	min	Minute(n)
dppm	1,2-Bis(diphenylphosphano)-methan ($Ph_2PCH_2PPh_2$)	mmol	Millimol
E_A	Aktivierungsenergie	MO	Molekülorbital
et al.	et alteri	MS	Massenspektroskopie, -spektrum
<i>f</i>	Atomformfaktor	m/z	Masse pro Ladung
F_0	beobachteter Strukturfaktor	n	0, 1, 2, ...
G	freie Enthalpie	NMR	Kernmagnetische Resonanz
g	gramm	Ph	Phenyl
gef.	Gefunden	pK_s	$-\log K_s$
Gl.	Gleichung	ppm	part per million
H	Enthalpie	R	Rest
h	Plancksche Konstante	<i>R</i>	Gaskonstante
Hz	Hertz	R_1	konventioneller R-Wert (Zuverlässigkeit mit F_0 -Daten berechnet)
		r^2	Korrelationskoeffizient

S	Entropie
S.	Seite
s	Sekunde(n)
s.	siehe
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
t	Zeit
Tab.	Tabelle
<i>tert</i>	tertiäre
THF	Tetrahydrofuran
U_{eq}	äquivalenter isotoper Temperaturfaktor
U_{ij}	anisotrope Temperaturfaktoren
ÜZ	Übergangszustand
V	Volumen
v_0	Anfangsgeschwindigkeit
wR_2	gewogener R-Wert (mit F_0^2 Daten berechnet)
x, y, z	Atomkoordinaten
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
z. B.	Zum Beispiel
α, β, γ	Winkel in der Elementarzelle
Δ	Erhitzen
δ	chemische Verschiebung
η^n	Haptizität
[X]	molare Konzentration von X
Å	Ångstrom (10^{-10} m)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

θ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
°	Grad
#	Kennzeichen für einen Übergangszustand

In den NMR-Spektren:

arom.	aromatisch
d	Duplett
dd	Duplett von Duplett
m	Multipllett
s	Singulett
t	Triplett

In den IR-Spektren:

m	mittel
s	stark
w	schwach

A Einleitung

1 Metallorganische Chemie

Die Metallorganik^[1] ist nicht nur interdisziplinäre Schnittstelle zwischen der Organischen und der Anorganischen Chemie, sondern auch eine eigenständige Disziplin. Sie hat in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung erfahren. Die Auszeichnung von *W. S. Knowles*, *R. Noyori* und *K. B. Sharpless* mit dem Nobelpreis für Chemie im Jahr 2001, für ihre Arbeiten zu enantioselektiver, Übergangsmetallvermittelter Katalyse, ist eines der jüngeren Beispiele für die rasanten und erfolgreichen Entwicklungen auf diesem Gebiet der Chemie.^[2] Ihren Ursprung hat die Metallorganik wohl im Jahr 1760 in der Pariser Militärapotheke von *L. C. Cadet de Cassicourt*,^[3] der beim Experimentieren mit Geheimtinte per Zufall die erste metallorganische Verbindung entdeckte, aber nicht erkannte. Seine, nach ihm benannte *Cadetsche Flüssigkeit* enthält unter anderem Bis(dimethylarsanyl)oxid (Kakodyloxid). Eine genauere Aufklärung der Zusammensetzung gelang erst 1840 durch *R. W. Bunsen*. *Frankland*, einem Schüler Bunsens,^[4a] gelang 1849 die Darstellung von Diethylzink aus metallischem Zink und Iodmethan. In der Folgezeit prägte *Frankland* durch Synthese wichtiger Hg-Alkyle und durch die Darstellung weiterer Hauptgruppenmetallorganyle wesentlich den Begriff „metallorganisch“.^[4b]

1827 synthetisierte *W. C. Zeise* mit PtCl_4 in siedendem Ethanol den ersten Olefinkomplex, das nach ihm benannte Zeisesche Salz $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$.^[5]

Die folgenden Jahre brachten weitere, meist zufällige Entdeckungen neuartiger, aus heutiger Sicht metallorganischer Verbindungen hervor. *C. Friedel* und *J. M. Crafts* stellten 1863 die ersten Organosilane aus Dialkylzinkverbindungen und Siliciumtetrachlorid dar. *M. P. Schützenberger* erhält 1868 mit $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ den ersten Carbonylmetallkomplex^[6] und *L. Mond*, der Gründer von *Imperial Chemical Industries* (ICI), entdeckte 1890 den ersten binären Carbonylkomplex, das Nickeltetracarbonyl.^[7] Aufgrund seiner thermischen Instabilität fand diese Verbindung Verwendung bei der Feinreinigung von Nickel im sog. Mond-Prozess und war damit das erste Metallorganyl, das seinen Weg in die industrielle Anwendung fand.

Im frühen 20. Jahrhundert wurden weitere wichtige Grundlagen der Metallorganik gelegt. *W. Schlenk* gelang 1917 erstmalig die Darstellung von Lithiumalkylen durch Transalkylierungsreaktionen mit Quecksilberverbindungen.^[8] *W. Hieber*^[9] trug in dieser Zeit

entscheidend zur Entwicklung der Metallcarbonylchemie bei und *H. Gilman* förderte den praktischen Einsatz, der heute nicht mehr wegzudenkenden Lithium-Organyle, indem sie die Ausarbeitung einfacher Syntheseverfahren vorantrieben (Lithium-Halogen austausch).^[10]

Die von *P. Barbier* 1899 entdeckten Magnesiumorganyle wurden von seinem Schüler *V. Grignard* weitergehend untersucht.^[11] Für seine Forschung bekam er 1927 - zusammen mit *P. Sabatier* - den Nobelpreis der Chemie. Heute sind Grignard-Verbindungen als gängige Carbanionenquellen aus dem Laboralltag nicht wegzudenken. 1951 setzten *P. Pauson* und *S. A. Miller* mit der Darstellung von Ferrocen,^[12a,b] dem ersten Sandwichkomplex, einen Meilenstein in der Entwicklung der modernen metallorganischen Chemie. *E. O. Fischer* gelang 1955 die gezielte Darstellung von Bis-benzol-chrom, der ersten synthetisierten ferrocenanalogen Verbindung.^[12c]

Im gleichen Jahr entwickelten *K. Ziegler* und *G. Natta* die katalytische Polymerisation von Ethylen bzw. Propylen an titanorganischen Mischkatalysatoren.^[13] Das Kunststoffzeitalter hatte begonnen.

Die folgenden Jahre waren von einer immer schnelleren Entwicklung geprägt, die Abstände zwischen bahnbrechenden Entdeckungen wurden immer kürzer. 1964 publizierte *E. O. Fischer* die Darstellung von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}$, dem ersten Carbenkomplex,^[14] 1973 die Darstellung des ersten Carbinkomplexes.^[15] Nahezu zeitgleich gelangen *G. Wilkinson* und *R. S. Coffey* 1965 die homogenkatalytische Hydrierung von Alkenen.^[16]

Heute sind Übergangsmetall-vermittelte Reaktionen für die organische Synthese unentbehrlich geworden, da sich für viele derartige Umsetzungen in der klassischen Organischen Chemie keine Analoga finden lassen. Als Beispiele sind hier die *Pauson-Khand-Reaktion*,^[17] die Benzanellierung nach *Dötz*,^[18] die Olefin-Metathese^[19] und die katalytischen C-C-Verknüpfungen nach *Stille*,^[20] *Suzuki*,^[21] oder *Heck* ^[22] zu nennen. Auch aus vielen großindustriell genutzten Verfahren sind metallorganische Verbindungen nicht mehr wegzudenken. Der *Wacker-Prozess*^[23] zur Darstellung von Vinylacetat, Vinylchlorid und Acetaldehyd, die Mentholsynthese nach *Noyori*^[24] und die *Monsanto-Prozesse* zur Essigsäure^[25] - und L-DOPA-Darstellung nach *Knowles*^[26] sind nur einige Beispiele. Die hohe Regio- und Stereoselektivität, mit der Übergangsmetall-vermittelte Synthesen verlaufen, ist auch von großem Interesse für die Naturstoff- und Pharmazeutikasyntese.^[27] Und so ist wohl zu erwarten, dass wirklich neue Reaktionen in Zukunft am ehesten aus dem Bereich der Metallorganik kommen werden.^[27]

1.1 Bindungsverhältnisse in metallorganischen Verbindungen

Die eigentliche Vielfalt der metallorganischen Chemie zeigt sich im Bereich der Übergangsmetallkomplexe. Während den Hauptgruppenelementen nur die s- und p- orbitale für die Ausbildung von chemischen Bindungen zur Verfügung stehen, sind für die Übergangsmetalle auch die d-Orbitale als reguläre Valenzorbitale zu betrachten. Die teilweise Besetzung dieser Valenzorbitale verleiht den Übergangsmetallen sowohl die Eigenschaft eines Elektronendonators als auch die eines Elektronenakzeptors, wodurch sie mit Donor- und Akzeptor-Liganden wie z.B. Kohlenmonoxid, Carbenen, Olefinen und Alkinen in Wechselwirkung treten können. Was die Bindungsarten in Übergangsmetallkomplexen betrifft, werden aus Platzgründen nur die für diese Arbeit wichtigen Typen besprochen.

a) σ -Bindung Ligand \rightarrow Metall

b) π -Rückbindung Metall \rightarrow Ligand

a) σ -Bindung Ligand \rightarrow Metall: Dabei bildet das freie Elektronenpaar des Liganden zum Metall eine dative σ -Bindung Ligand \rightarrow Metall aus. Dadurch entsteht eine hohe Elektronendichte am Metallatom.

b) π -Rückbindung Metall \rightarrow Ligand: Die Liganden, welche eine π -Bindung besitzen können über ein leeres π^* -Orbital aus besetzten d-Orbitalen des Metallatoms Elektronen aufnehmen und dadurch eine Bindung aufbauen. Solch eine Bindung bezeichnet man als π -Rückbindung Metall \rightarrow Ligand.

Die Bindung zwischen CO als Ligand und einem Metallatom ist ein Beispiel, welches beide Bindungsarten enthält (Abb. 1).

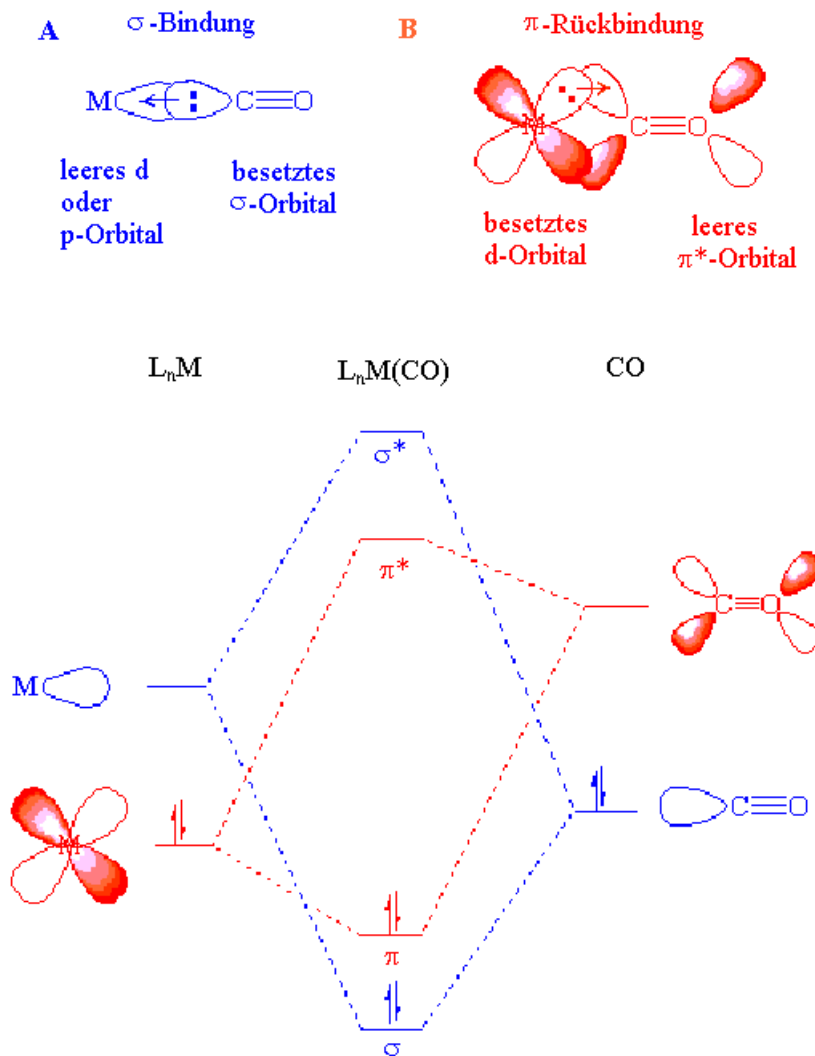


Abb.1 Bindung in einem Übergangmetallcarbonyl: A) σ -Bindung Ligand \rightarrow Metall. Das nichtbindende Molekülorbital des CO tritt in Wechselwirkung mit einem symmetriegeeigneten, leeren Orbital des Metalles. B) π -Rückbindung Metall \rightarrow Ligand. Ein besetztes Metall-d-Orbital geeigneter Symmetrie, überlappt mit einem leeren π^* -Orbital von CO.

Man kann zwei Klassen von π -Akzeptoren unterscheiden:

- longitudinale π -Akzeptoren, wie z. B. Carbonyl-, Nitrosyl-, Carben- und Vinylidenliganden und
- perpendikulare π -Akzeptoren, wie Alkene und Alkine.

Neben der Bindung eines Carbonylliganden soll hier noch die Bindung eines weiteren wichtigen longitudinalen π -Akzeptors genauer beschrieben werden. Bei den

Carbenkomplexen wirkt das sp^2 -Orbital des Carben-Kohlenstoffs als σ -Donor und das leere p-Orbital als π -Akzeptor (Abb. 2).

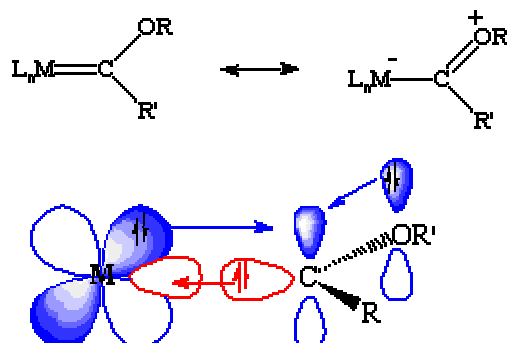


Abb.2 Bindung in einem Carbenkomplex: A) σ -Bindung Ligand \rightarrow Metall. Das sp^2 -Hybridorbital des Carben-Kohlenstoffs tritt mit einem symmetrieeigneten, leeren d-Orbital des Metalls in Wechselwirkung. B) π -Rückbindung Metall \rightarrow Ligand. Wechselwirkung eines symmetrieeigneten, besetzten Orbitals des Metallatoms mit einem unbesetzten π^* -Orbitals des Carbens.

Die η^2 -Alkinkomplexe gehören zu den perpendikularen π -Akzeptoren. Die Alkine können mit dem Zentralmetall eine oder zwei Bindungen eingehen; man kann sie deshalb auch als 2 oder 4 Elektronen Donor bezeichnen, weil sie zwei orthogonale π -Bindungen besitzen. Man kann eine von den zwei π -Bindungen durch eine σ -Typ (A) oder einer π -Rückbindung (B) mit dem Zentralmetall binden. Die andere, orthogonale π -Bindung kann mit dem orthogonalen d-Orbital vom Zentralmetall eine π -Bindung bilden (C). Die daraus resultierende Rückbindung zu dem π^* -Orbital bezeichnet man als δ -Bindung (D). Die Bindungsordnung einer δ -Bindung ist wegen einer geringeren Überlappung zwischen dem d-orbital und dem π^* -Orbital, kleiner als die der π -Rückbindung (B) (Abb. 3).

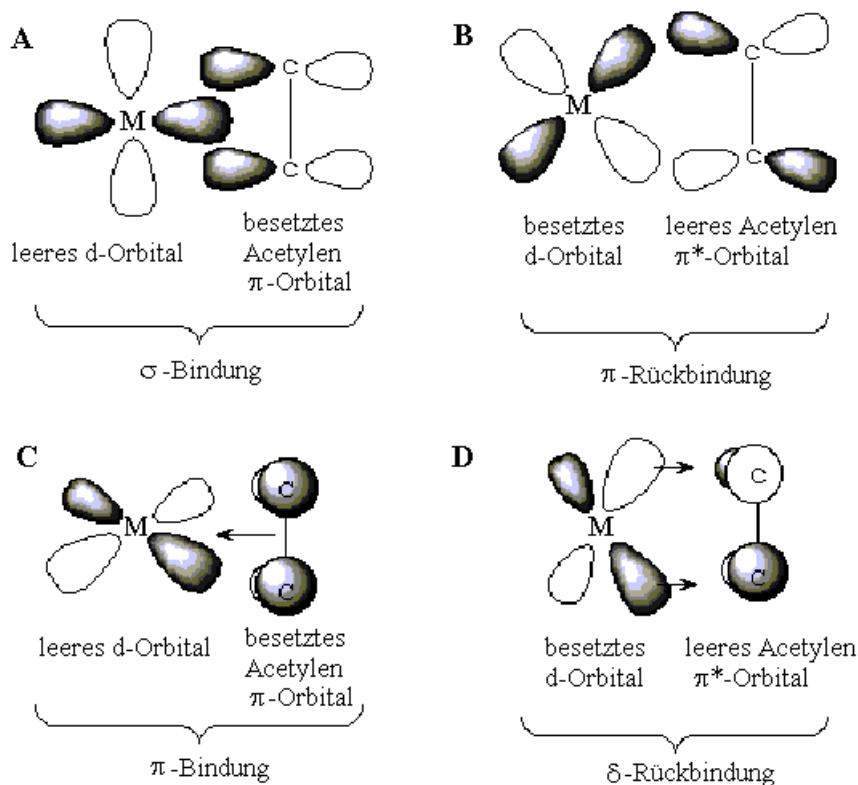


Abb.3 Bindung in einem Übergangsmetall- η^2 -Alkinkomplex: A) σ -Bindung Ligand \rightarrow Metall. Überlappung eines besetzten π -Orbitals des Alkins mit einem symmetrieeigneten, leeren Orbital des Metallatoms. B) π -Rückbindung Metall \rightarrow Ligand. Wechselwirkung eines symmetrieeigneten, besetzten Orbitals des Metallatoms mit einem unbesetzten π^* -Orbital des Alkins. C) π -Bindung Ligand \rightarrow Metall Überlappung eines besetzten π -Orbitals des Alkins mit einem symmetrieeigneten d -Orbital vom Zentralmetall. D) δ -Rückbindung Metall \rightarrow Ligand. Wechselwirkung eines symmetrieeigneten, besetzten Orbitals des Metallatoms mit einem unbesetzten π^* -Orbital des Alkins.

1.2 Übergangsmetall-Vinylidenkomplexe

Metall-Vinylidenkomplexe sind mit den Carbenkomplexen verwandt, wie aus der sie kennzeichnenden Struktureinheit $M=C=CRR'$ leicht zu ersehen ist. Die bei η^1 -Vinylidenkomplexen durch Röntgenkristallstrukturanalysen gewonnenen Abstandswerte zeigen eine kurze $M=C$ -Bindung [1,75(9)-2,05(8) Å] mit einer Bindungsordnung von ungefähr zwei und einer ebenfalls kurzen, zwischen einer Bindungsordnung von zwei und drei liegenden, $C=C$ -Bindung [1,25(1)-1,41(2) Å].^[28] Unterscheiden sich R und R', so entstehen durch gehinderte Rotation um die $M-C-C$ -Achse zwei Rotationsisomere. Für den

η^1 -Vinylidenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{Mo}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}]$ wurde die Rotationsbarriere durch dynamische NMR-Experimente mit $\Delta G^\ddagger = 20,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ bestimmt (Abb. 4).^[29]

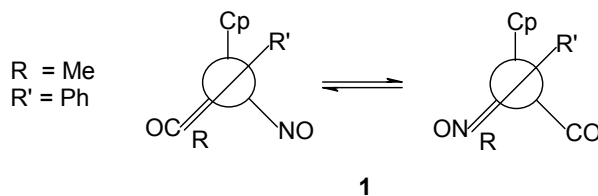


Abb. 4 Zwei Rotamere von $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{Mo}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}]$.

η^1 -Vinylidenkomplexe sehr vieler Übergangsmetalle sind bereits synthetisiert worden.^[30] Zwei Varianten zur Darstellung haben sich dabei als vielseitig erwiesen. In der ersten Variante geht man von σ -Alkynyl-Metallverbindungen aus, die mit einem Elektrophil zum entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplex reagieren. Als Beispiel hierfür soll die Reaktion von Eisenkomplex **2** mit Fluorsulfonsäuremethylester dienen (Abb. 5).^[31]

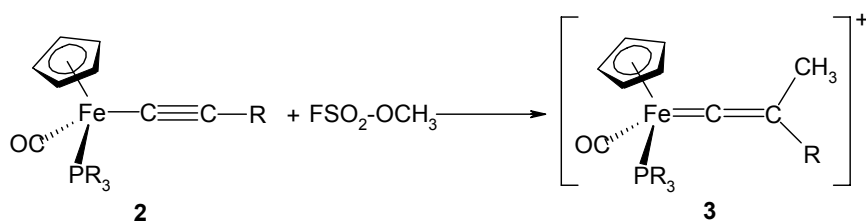


Abb. 5 Methylierung von Eisenkomplex **2**.

Zum ungeladenen η^1 -Vinylidenkomplexe gelangt man, wenn die elektrophile Addition an Alkynyl-Metallkomplexen, wie z.B. an den Mangankomplex **4** stattfindet (Abb. 6).^[32]

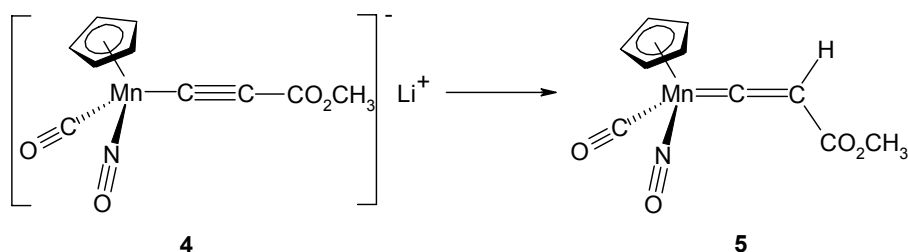


Abb. 6 Elektrophile Addition an Mangankomplex **4**.

Bei der zweiten Variante werden 1-Alkine in der Koordinationssphäre des Metalls in die isomeren Vinylidene umgewandelt.^[33] Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion von Rhodiumkomplex **6**, der innerhalb von 2 Stunden bei 50 °C in den entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplex umgelagert wird (Abb. 7).^[34]

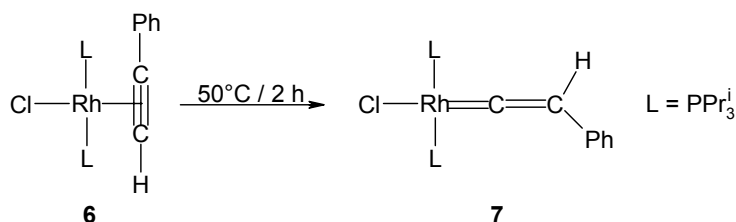


Abb. 7 Thermische Isomerisierung von η^2 -Alkinkomplex **6** zu η^1 -Vinylidenkomplex **7**.

Bisher lässt sich diese Variante nur zur Darstellung von wasserstoff- und trimethylsilylsubstituierten η^1 -Vinylidenkomplexen verwenden.^[30]

In der Arbeitsgruppe Ipaktschi erfolgt die Darstellung der η^1 -Vinylidenkomplexe durch Umsetzung von Komplex **8** und **9** bei –30 °C in THF mit Lithiumacetylid. Dabei bildeten sich die tiefgrünen Anionen **10-13**. Protonierung mit verdünnter Salzsäure bzw. Methylierung mit Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat) führte zu den orangefarbenen bis roten Kristallen **14-21** (Abb. 8).

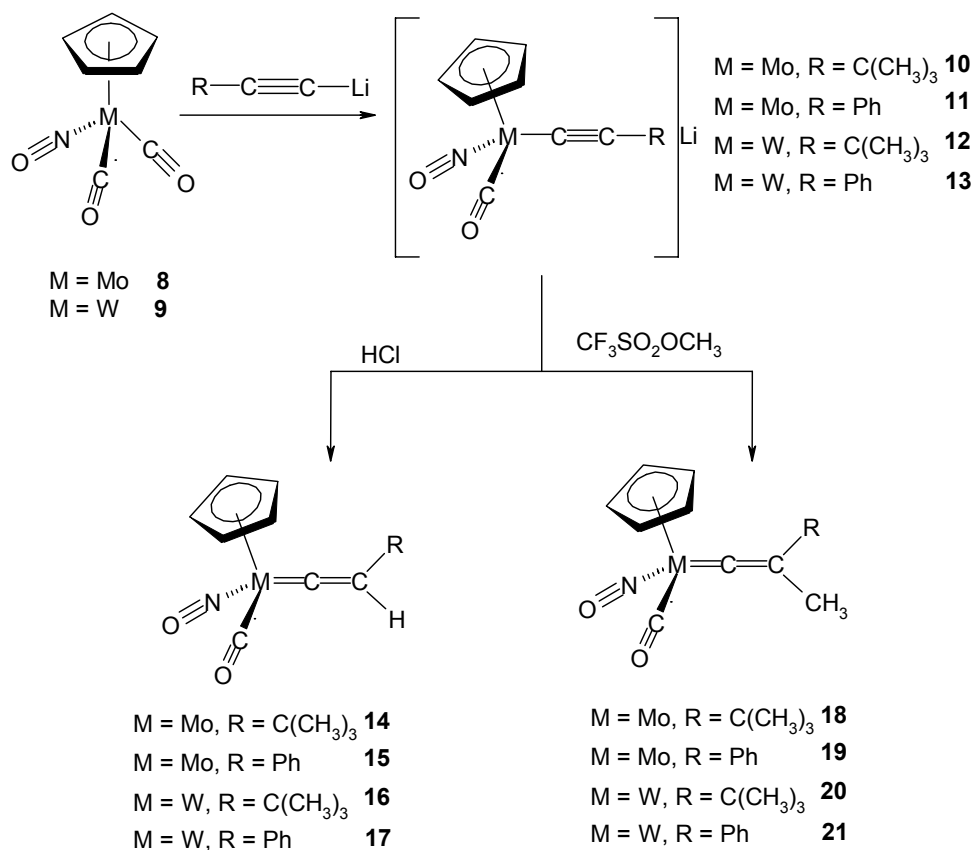


Abb. 8 Darstellung von η^1 -Vinylidenkomplexen **14** - **21**.

In der häufig zitierten theoretischen Studie von *N. Kostic* und *R. Fenske*^[35] wird den η^1 -Vinylidenkomplexen an C_α ein Elektronenmangel und der $\text{M}=\text{C}$ -Bindung sowie dem C_β eine erhöhte Elektronendichte zugeschrieben. Diese Elektronenverteilung wird in der Praxis durch das reaktive Verhalten der η^1 -Vinylidenkomplexe gegenüber Elektrophilen, die sowohl an der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung als auch an C_β angreifen,^[36] und gegenüber den mit dem α -Kohlenstoff reagierenden Nucleophilen bestätigt.^[37]

1.3 η^2 -Alkinkomplexe

Gegenüber den Carbenkomplexen oder auch η^1 -Vinylidenkomplexen sind bei den η^2 -Alkinkomplexen zwei Ligandenatome direkt an das Metall gebunden.

Durch die in Kapitel *A.1.1* beschriebenen Wechselwirkungen des Alkins mit dem Metall wird die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung geschwächt und die Linearität des Alkinliganden gestört. Das hat zur Folge, dass die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung länger wird und die Substituenten des Alkins sich abwinkeln.^[38]

Allgemein erfolgt die Darstellung von η^2 -Alkinkomplexen aus koordinativ ungesättigten Organometallverbindungen oder aus Komplexen mit Liganden, die leicht austauschbar sind. Als Beispiel hierzu sei die Reaktion von Komplex **22** genannt, der auf thermischem Weg zwei CO-Liganden gegen einen Alkinligand austauscht (Abb. 9).^[39]

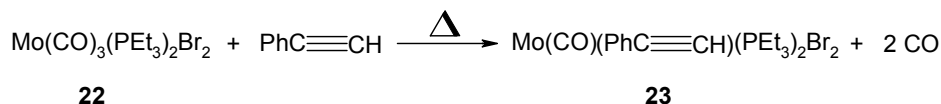


Abb. 9 Darstellung von η^2 -Alkinkomplex **23** durch Umsetzung von Komplex **22** mit Phenylacetylen.

1.4 Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen zu η^1 -Vinylidenkomplexen

Die Umlagerung von Acetylen in das Vinyliden ist ein thermodynamisch unvorteilhafter Prozess, weil das freie Vinyliden :C=CH_2 ca. 44 – 47 kcal.mol⁻¹ weniger stabil ist als das Acetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$.^[40] Dieser Prozess wird jedoch durch Koordinierung an einem Metall thermodynamisch vorteilhaft.^[41] Unter Koordinierung an einem Metall ist die relative Stabilität von Acetylen zu Vinyliden umgekehrt. Hückel-MO-Studien zeigen, dass η^1 -Vinylidenkomplexe etwa 35 kcal.mol⁻¹ stabiler sind als vergleichbare η^2 -Alkinkomplexe.^[42]

Die Umlagerung von 1-Alkinen zu Vinylidenen in der Koordinationssphäre eines Metalls hat aus zwei Gründen eine besondere Bedeutung. Zum einen werden η^1 -Vinylidenkomplexe häufig über die Tautomerisierung eines η^2 -Alkinkomplexes gebildet, zum anderen ist die Isomerisierung der Komplexe ein wichtiger katalytischer Prozess, der im Reaktionsverlauf von Übergangsmetall-katalysierten Umsetzungen von Alkinen auftritt.^[43]

Heute weiß man, dass die thermodynamische Stabilität und die Eigenschaften von η^2 -Alkinkomplexen und η^1 -Vinylidenkomplexen von der Natur des zentralen Metalls und den Liganden in dessen Koordinationssphäre abhängen.^[44,45] Es ist allgemein bekannt, dass η^1 -Vinylidenkomplexe elektronreicher Metalle thermodynamisch stabiler sind als ihre korrespondierenden η^2 -Alkinkomplexe.^[44,46] Der Mechanismus der Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen zu entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplexen wurde sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht.^[42,45,47] In der Literatur werden zwei alternative Mechanismen beschrieben (Abb. 10).

Ein erster Mechanismus wurde 1976 von *A. Nesmeyanov et al.* vorgeschlagen. Diese Gruppe schlug schon damals vor, dass die oxidative Addition eines terminalen Alkins an ein

zentrales Metall unter Bruch einer C-H-Bindung und die nachfolgende Umlagerung des intermediär gebildeten Alkynyl(hydrido)komplexes über einen 1,3-H-Shift zum entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplex führt (Abb. 10, Weg **A-C-D**).^[48] Später wurden von *H. Werner et al.*, *C. Bianchini et al.* und anderen Arbeitsgruppen zahlreiche Beispiele für die Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen aus Co, Rh, und Ir zu den entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplexen über einen Alkynyl(hydrido)komplex als Zwischenprodukt beschrieben.^[49] Ferner wurde dieser Mechanismus durch *ab initio*-Berechnungen von *Y. Wakatsuki et al.* unterstützt.^[50,47m]

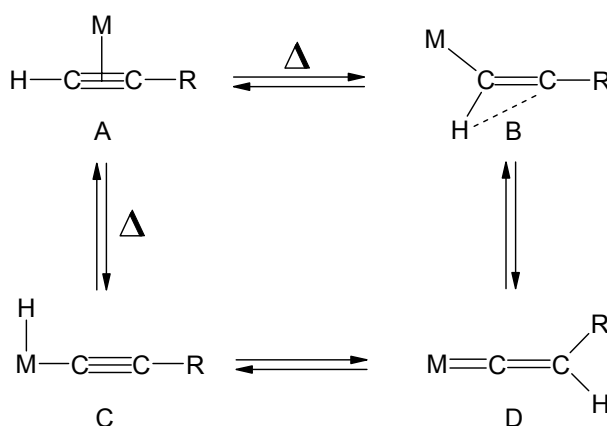


Abb. 10 Alternative Reaktionswege für die Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen zu η^1 -Vinylidenkomplexen.

Weitere theoretische Untersuchungen von *Y. Wakatsuki et al.* zeigten, dass bei der Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen der d^6 -Metalle Ru^{II} , Os^{II} und Mn^{I} zu den entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplexen die 1,3-H-Verschiebung (Abb. 10, Weg **A-C-D**) eine hohe Aktivierungsenergie erfordert.^[47o] Diese Barriere ist beträchtlich höher als die der direkten 1,2-H-Verschiebung (Abb. 10, Weg **A-B-D**).^[42] So führt beispielsweise die Reaktion des $[\text{CpM}(\text{PR}_3)_2]^+$ -Fragments ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) mit terminalen Alkinen direkt (ohne Zwischenprodukte) zu den entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplexen.^[43b,44b] Ebenso wurde bei der Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen des Rutheniums zu den entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplexen die direkte Isomerisierung zu Vinylidenen ohne Berücksichtigung von Alkynyl(hydrido)-Metallkomplexen als Zwischenprodukte berichtet.^[51,52]

R. Stegmann und *G. Frenking* berechneten für die W(VI) -Verbindung $[\text{W}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})\text{F}_4]\text{F}_2$ mit formaler d^0 -Konfiguration die beiden Reaktionswege **A-B-D** und **A-C-D**

(s. Abb. 10) und kamen zu dem Ergebnis, dass beide Reaktionswege ähnlich hohe Aktivierungsenergien aufweisen. Die direkte 1,2-H-Verschiebung (Reaktionsweg **A-B-D**) hat eine Barriere von $84,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Zweistufen-Prozesses über den Alkynyl(hydrido)komplex als Zwischenstufe (Reaktionsweg **A-C-D**) ist die 1,3-H-Verschiebung. Sie hat mit $85,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ eine vergleichbare Aktivierungsenergie.^[53]

M. Puetra et al. isolierten und charakterisierten erstmals einen metastabilen Ru^{IV} -Hydrido-Alkynylkomplex $[\text{Cp}^*\text{RuH}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{dippe})]^+$ (**25**) als Zwischenprodukt der Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen zu η^1 -Vinylidenkomplexen.^[47] Sie zeigten, dass bei der Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen zu η^1 -Vinylidenkomplexen zunächst ein Hydrido-Alkynylkomplex gebildet wird, wonach der Hydrid-Ligand als Proton abdissoziiert. Es entsteht ein neutraler Alkynylkomplex. Protonierung dieses Komplexes an C_β führt zum entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplex (Abb. 11).

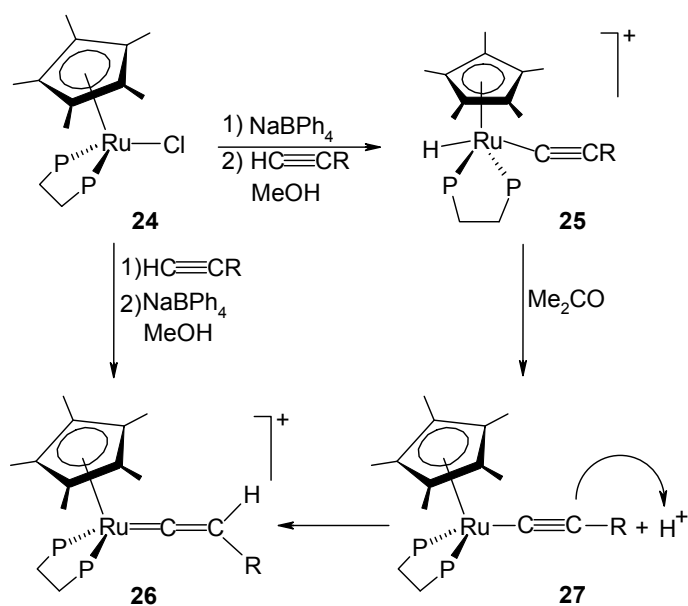


Abb. 11 Bildung von Hydrido-Alkynylkomplex **25** und anschließende Umlagerung zu η^1 -Vinylidenkomplex **26**.

Allgemein kann man also sagen, dass die Umlagerung von η^2 -Alkinkomplexen zu η^1 -Vinylidenkomplexen über verschiedene Wege stattfinden kann und dass die Oxidationsstufe des Metalls und die Art der Liganden dafür verantwortlich sind, welcher Isomerisierungsmechanismus bevorzugt wird.

1.5 Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplexen zu η^2 -Alkinkomplexen

In der Literatur werden meistens Umlagerungen von η^2 -Alkinkomplexen zu η^1 -Vinylidenkomplexen beschrieben (s. Kapitel A.1.4). Für den umgekehrten Fall, also die Umwandlung von η^1 -Vinylidenkomplexen in η^2 -Alkinkomplexe, stehen bislang nur wenige Veröffentlichungen zur Verfügung. Es wurden aber schon verschiedene katalytische Zyklen vorgeschlagen, die die Beteiligung einer Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplexen zu η^2 -Alkinkomplexen beinhalten.^[43d,e,f]

N. Lugin et al. fanden, dass die Protonierung von $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **28** bei tiefen Temperaturen quantitativ zum kationischen η^1 -Vinylidenkomplex **30** führt. Durch Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht ein Gemisch mit dem isomeren η^2 -Alkinkomplex **29** im Überschuss (Abb. 12).^[52c]

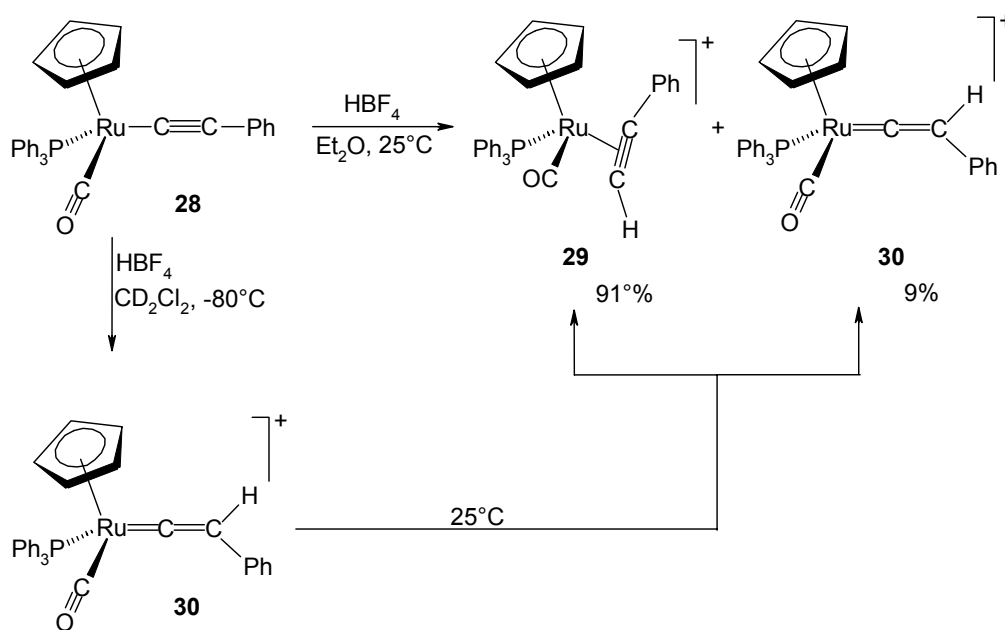


Abb. 12 Thermische Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplex **30** zu η^2 -Alkinkomplex **29**.

Die η^1 -Vinyliden \rightarrow η^2 -Alkinkomplex-Umlagerung scheint auch bei der Eliminierung terminaler Alkine aus η^1 -Vinylidenkomplexen aufzutreten. Einige Rutheniumvinylidene sind bekannt, die diese Eliminierung unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen zeigen, wobei aber der entsprechende η^2 -Alkinkomplex nicht detektiert werden konnte.^[47g,51c,54] Wird z.B. eine Lösung des kationischen monosubstituierten η^1 -Vinylidenkomplexes $[\text{Ru}(\text{C}=\text{CHPh})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]^+$ **31** in Nitrilen unter Rückfluss erhitzt, erhält man $[\text{Ru}(\text{N}\equiv\text{CR})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]^+$.

$\text{C}_9\text{H}_7(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) **33** und Phenylacetylen **34**. Der Prozess verläuft über eine anfängliche Tautomerisierung des η^1 -Vinylidenkomplexes **31** zum η^2 -Alkinkomplex **32**, gefolgt von einem Austausch des koordinierenden Alkins durch das Lösungsmittel (Abb. 13). *Ab initio*-MO-Berechnungen dieser Reaktion zeigen, dass diese Umlagerung möglich ist und über eine 1,2-H-Verschiebung verläuft. Die Aktivierungsbarriere liegt bei $29,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Dieser Wert ist niedrig genug, um bei den Reaktionsbedingungen erreicht zu werden, womit die Bildung des labilen η^2 -Alkinkomplexes **32** und der darauffolgende Austausch des Alkinliganden durch das Nitril ermöglicht wird.^[47c]

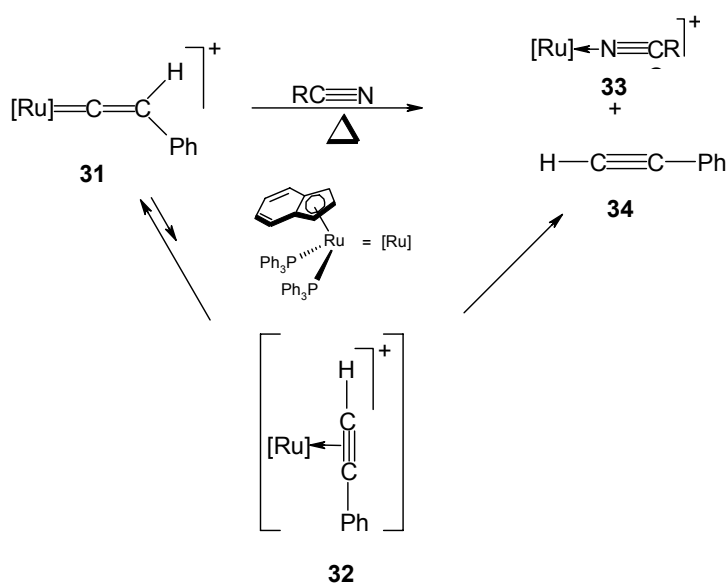


Abb. 13 Tautomerisierung des η^1 -Vinylidenkomplexes **31** zum η^2 -Alkinkomplex **32** und anschließende Abspaltung von Phenylacetylen.

In der Literatur sind vorwiegend η^2 -Alkinkomplex \rightarrow η^1 -Vinyliden-Umlagerungen bekannt. Warum sollten also solche η^1 -Vinylidenkomplexe wie **30** und **31** zu η^2 -Alkinkomplexen isomerisieren? Im Wesentlichen sind dafür zwei Gründe verantwortlich.^[44a] Bei der Isomerisierung eines η^1 -Vinylidenkomplexes zum korrespondierenden η^2 -Alkinkomplex lagert ein Rest von C_β zu C_α um. Dies entspricht der Wanderung eines Restes bei Vinylkationen. Solche Übergänge hängen bei metallfreien Vinylkationen vom elektrophilen Charakter des positiv geladenen Kohlenstoffatoms ab.^[55] Aufgrund ihres stark elektrophilen Charakters sind solche Kohlenstoffatome außerordentlich empfindlich für die elektronische Natur der Substituenten, an die sie gebunden sind.^[55b] Bei η^1 -Vinylidenkomplexen hängt die Elektrophilie des α -Kohlenstoffatoms davon ab, wie stark weitere Liganden die

Elektronendichte am zentralen Metall und somit an C_α reduzieren. So führt z.B. die Protonierung des Alkinylkomplexes $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **28** (also eines Komplexes mit dem stark π -aciden Carbonylliganden)^[56] hauptsächlich zum η^2 -Alkinkomplex **29** (s. Anfang dieses Kapitels), während $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2]$ unter denselben Bedingungen ausschließlich das η^1 -Vinylidenkomplex $[\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHPh})\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2]^+$ liefert.^[57]

Die Bereitwilligkeit der η^1 -Vinylidenkomplexen zur Umlagerung zu η^2 -Alkinkomplexen wird ferner durch die größere relative Stabilität der resultierenden η^2 -Alkinkomplexe bestimmt. 18-Elektronen- η^2 -Alkinkomplexe mit schwachen Elektronendonoren als Liganden werden durch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den besetzten d-Orbitalen des Metalls und dem besetzten π -Orbital des Alkinliganden^[58] weniger stark destabilisiert als 18-Elektronen- η^2 -Alkinkomplexe, die eine höhere Elektronendichte am zentralen Metall aufweisen, beispielsweise solche mit weniger stark π -aciden Liganden.^[56]

2 Materialien mit NLO-Eigenschaften

Die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes von Licht (in der Regel Laserlicht hoher Intensität) mit einem Material mit nichtlinearen optischen Eigenschaften (NLO-Material), kann zur Entstehung neuer elektromagnetischer Felder führen. Während des Durchgangs durch eine Substanz tritt das elektrische Feld des Lichts mit den Ladungsträgern in der Substanz in Wechselwirkung, so dass Phase, Frequenz, Amplitude oder Polarisierung des ursprünglichen Strahls geändert werden. Die Untersuchung solcher Wechselwirkungen ist das Gebiet der nicht-linearen Optik, die Abweichungen vom durch die Gesetze der Klassischen Optik definierten linearen Verhalten beschreibt.^[59] Solche NLO-Materialien wecken derzeit großes Interesse, und zwar nicht nur wegen ihrer Eigenschaften, sondern auch, weil man andere Eigenschaften wie Löslichkeit, Verarbeitbarkeit, Absorption und thermische Stabilität besser kontrollieren können möchte, da diese natürlich für den technischen Nutzen mit entscheidend sind. Erste Entwicklungen haben bereits zu NLO-Bauelementen geführt, etwa zu Kristallen zur Frequenzverdoppelung, wie sie bei Laserexperimenten nützlich sind. Es gibt jedoch noch ein enormes Entwicklungspotential im Bereich der Telekommunikation und bei Schaltelementen für Computer und optische Signalverarbeitung,^[60,61] und zwar durch a) optische Phasenkonjugation und Bildverarbeitung, b) optische Schalter (daher Weiterleitung von Licht in Abhängigkeit vom Brechungsindex), c) optische Datenverarbeitung (für Computer, bei denen unglaublich kurze Schaltzeiten benötigt werden) und d) Erzeugung neuer Frequenzen.

Die Arbeiten konzentrierten sich anfangs auf rein anorganische und rein organische Systeme, und die erste Festkörper mit NLO-Effekten zweiter Ordnung waren anorganische Kristalle (z. B. Quarz, LiNbO_3 und KH_2PO_4).^[62] Danach folgten anorganische Halbleiter wie Galliumarsenid (GaAs) und Indiumantimonid (InSb), die ausgeprägte NLO-Effekte zeigten.^[63] Einige Jahre später wurden organische Systeme als Alternative zu den anorganischen untersucht. Ihre Vorteile waren die niedrigen Kosten, die schnelle und ausgeprägte NLO-Antwort in einem weiten Frequenzbereich, die vielen Variationsmöglichkeiten bei der Synthese, die hohen Schwellenwerte für den lichtinduzierten Abbau und die Möglichkeit, Verbindungen „nach Maß“ herzustellen.^[64] Gleichzeitig vorhandene elektronenschiebende und elektronenziehende Substituenten an Benzol oder Stilben sollten, so ein Vorschlag,^[65] zu einer starken Oberwellenerzeugung (= Frequenzverdoppelung, SHG, *second harmonic generation*) führen.

Die wachsende Datenmenge und das zunehmende Wissen über anorganische und organische NLO-Materialien waren nicht von einem entsprechenden Erkenntniszuwachs bei metallorganischen Systemen begleitet. Doch in den letzten zehn Jahren wurden die Untersuchungen metallorganischer Systeme deutlich intensiviert. Der Einbau von Metallen in NLO-Systeme eröffnet ein neues Feld für Untersuchungen und bringt viele neue Variablen mit sich. Die Metalle können in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen und zahlreiche unterschiedliche Ligandenumgebungen haben, und die polarisierbaren d-Elektronen führen wahrscheinlich zu einer Reihe interessanter Effekte und einer größeren NLO-Aktivität. Folgende Gründe kann man hierfür nennen:^[66]

a) Bei metallorganischen Systemen können Metall \rightarrow Ligand oder Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer-Banden im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums auftreten. Diese Absorptionsbanden gehen in der Regel mit einem deutlichen NLO-Effekt zweiter Ordnung einher (sie können allerdings auch „Durchlässigkeitsprobleme“ verursachen, siehe weitere unten).

b) An den Verbindungen können leicht Redoxvorgänge ablaufen; diese finden im wesentlichen am Zentralmetall statt, das je nach Oxidationsstufe und Liganden elektronenreich oder elektronenarm sein kann. Die einfache Änderung der Oxidationsstufe ist ein Indiz für eine ausgeprägte Hyperpolarisierbarkeit, und das Zentralmetall kann im Vergleich zu organischen Systemen ein extrem starker Donor oder Acceptor sein.

c) Chromophore wie die Phthalocyanine gehören, wenn sie Metall-Ionen enthalten, zu den am intensivsten farbigen Verbindungen, die man kennt. Die (mit dem Übergangsdipolmoment in Beziehung stehende) starke Absorptionsbande ist ebenfalls mit ausgeprägten NLO-Eigenschaften verknüpft.^[67]

d) Viele metallorganische Verbindungen besitzen einen energetisch tiefliegenden angeregten Zustand mit einem Dipolmoment, das sich deutlich von dem des Grundzustands unterscheidet (Abb. 14). Die meisten dieser Anregungen haben eine große Oszillatorstärke, und die Elektronendichte wird bei ihnen zwischen dem Metallzentrum und einem oder mehreren Liganden verschoben. Ein solcher Charge-Transfer-Übergang leistet einen wesentlichen Beitrag zu dem β -Wert.

e) Metallorganische Verbindungen bieten auch hinsichtlich der Bandbreite und der Kombinationsmöglichkeiten nichtaromatischer Liganden bedeutende Vorteile. Solche Liganden können die Energieniveaus der besetzten und unbesetzten d-Orbitale verschieben, die mit den π -Orbitalen des konjugierten Ligandensystems in Wechselwirkung treten. Damit

erhält man die Möglichkeit einer Feinabstimmung/Optimierung von β oder den kristallographischen Faktoren, die die makroskopische Suszeptibilität des Materials beeinflussen.

f) Außerdem können die Metall-Ionen Chiralitätszentren sein.^[68] Nach Enantio-merentrennung müssen dann Verbindungen vorliegen, die in nichtpunktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren; dies ist eine wesentliche Voraussetzung für von Null verschiedene β -Werte.

g) Der Einbau von Übergangsmetall-Ionen sollte in einigen Fällen auch die Löslichkeit eines Materials in gängigen organischen Lösungsmitteln erhöhen und so dessen Verarbeitbarkeit verbessern können.

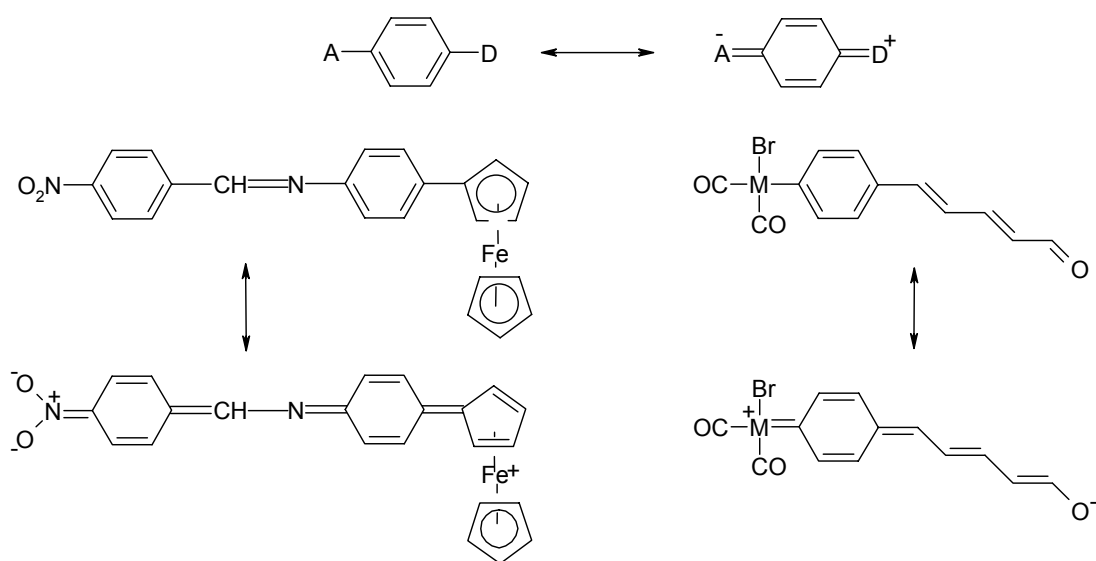


Abb. 14 Strukturen des Grundzustands und des niedrigsten angeregten Zustands einiger konjugierter aromatischer Systeme

Das einzige vorhersehbare Problem sind die energiearmen d-d-Übergänge, die bei fast allen metallorganischen Verbindungen vorkommen und normalerweise im sichtbaren Bereich beobachtet werden. Sie führen zu Schwierigkeiten bei der gleichzeitigen Optimierung von Durchlässigkeit und NLO-Aktivität. Soll eine Verbindung in einem Bauteil zur Frequenzverdoppelung oder -verdreifung eingesetzt werden, dann beschränkt natürlich eine Absorption der erzeugten Oberwellen den Einsatzbereich. Je nach Lage der d-d-Übergänge kann das Durchlässigkeitsfenster breit oder eng sein, aber es ist klar, dass die Zahl möglicher Anwendungen einer Verbindung umso größer ist, je breiter ihr Durchlässigkeitsbereich ist. Insgesamt betrachtet gibt es jedenfalls ein weites Feld für Untersuchungen metallorganischer NLO-Verbindungen, die große Erwartungen rechtfertigen.

3 Problemstellung

(a) Wie in Abschnitt A.1.5 beschrieben wurde, ist die Umlagerung von η^1 -Vinylidenen- zu η^2 -Alkinkomplexen gegenüber dem umgekehrten Prozess eher selten anzutreffen. In der Arbeitsgruppe Ipaktschi wurde von *Sascha Uhlig* die Umlagerung der Vinylidenspezies zum η^2 -Alkinkomplex an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ **35** untersucht.^[69] Die thermodynamischen und kinetischen Parameter, die durch kinetische Untersuchungen ermittelt wurden, lassen auf einen 1,2-Silyl-Shift schließen (Abb. 15 und Tab. 1).

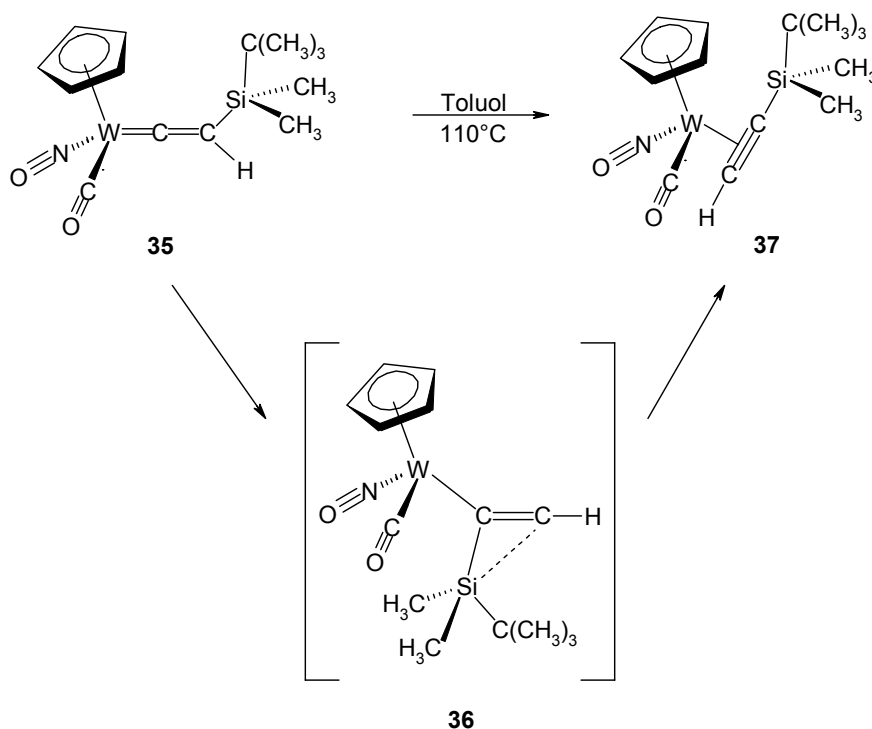


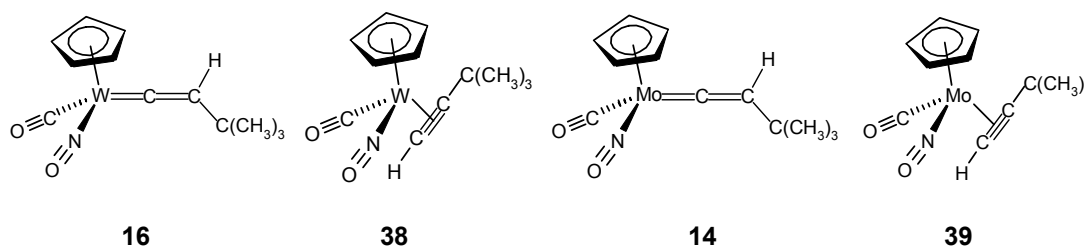
Abb. 15 Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplex **35** zu η^2 -Alkinkomplex **37** über 1,2-Silyl-Shift.

Tab. 1 Aktivierungsparameter und kinetischer Isotopeneffekt der Umlagerungsreaktion **35** \rightarrow **37**.

Reaktion	T/K	$10^4 k_{\text{H}}(\text{s}^{-1})$	$E_{\text{A}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^{\ddagger}/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}^{\text{a}}$
35 \rightarrow 37	413,15	2,706	$117,18 \pm 1,55$	$113,75 \pm 1,88$	$-40,62 \pm 4,56$	1,172

^a $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,196 \pm 0,030$; Durchschnitt im Temperaturbereich 403,15 K bis 420,15 K.

Beim Erhitzen von η^1 -Vinylidenkomplex **16** in Toluol für 24 Stunden auf 110 °C wurde nur 6% Umlagerung zum η^2 -Alkinkomplex **38** beobachtet. Längeres Erhitzen führte zur Zersetzung von Komplex **16**.^[69]



Um den Mechanismus der η^1 -Vinyliden \rightarrow η^2 -Alkin Umlagerung besser erklären zu können, wurde im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplex **14** zu η^2 -Alkinkomplex **39** untersucht. Es wurde gezeigt, dass der Komplex **14** thermisch zum Komplex **39** umlagert. Mechanistische Untersuchungen führten zu dem Schluss, dass diese Umlagerung in Toluol über einen 1,2-H-Shift, in Ethanol jedoch über eine Deprotonierung-Protonierung mit darauffolgender reduktiver Eliminierung verläuft. Außerdem wurden die kinetischen und thermodynamischen Daten für die Umlagerung in Toluol und Ethanol bestimmt.

(b) Beim Entwurf von NLO-Substanzen zweiter Ordnung wurden beträchtliche Fortschritte erzielt, da man in den letzten Jahren herausgefunden hat, welche Faktoren zu einer starken Hyperpolarisierbarkeit führen. Es gibt zwar noch Diskussionen zur Bedeutung und zu kleinen Änderungen dieser Faktoren, die folgenden Grundvoraussetzungen für NLO-Aktivität werden jedoch allgemein akzeptiert:

1. polarisierbare Substanzen (Die Elektronen müssen weit von ihrer Gleichgewichtsposition entfernt werden können)
2. asymmetrische Ladungsverteilung (Donor-Acceptor-Substitution).
3. mobile konjugierte π -Elektronen
4. nichtpunktsymmetrische Packung im Kristall (Dies ist durch ein Chiralitätszentrum erreichbar).

Cyclobutenylidenkomplexe erfüllen alle oben genannten Voraussetzungen und zeigen daher NLO-Aktivität.^[70b,d] Sie werden durch Umsetzung von Pentacarbonylvinylidenkomplexen $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{CR}_2; \text{M} = \text{Cr}, \text{W}]$ mit Inaminen und 1-Ethoxypropinen hergestellt.^[70]

Mit dem Ziel, Cyclobutenylidenkomplexe herzustellen, wurden im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit die Reaktionen von η^1 -Vinylidenkomplexen $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$) mit Inaminen **43a-b** untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Reaktionsweg extrem abhängig von den Substituenten am β -Kohlenstoffatom ist. Die NLO-Aktivität des chiralen Cyclobutenylidenkomplex **44a** wurde bestimmt.

(c) Der dritte Teil dieser Arbeit beinhaltet die Untersuchungen der Reaktion von Iminium-Ionen mit Acetylidkomplexen $[(\text{CO})(\text{NO})(\text{Cp})\text{W}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]$. Auf den ersten Blick kann man erwarten, dass durch elektrophilen Angriff von Iminium-Ionen am β -Kohlenstoffatom der Acetylidkomplexe $[(\text{CO})(\text{NO})(\text{Cp})\text{W}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]$, η^1 -Vinylidenkomplexe gebildet werden. Es konnte gezeigt werden, dass die gebildeten η^1 -Vinylidenkomplexe durch eine retro-En-Reaktion zu den Vinylcarbenkomplexen reagieren. Die Existenz eines η^1 -Vinylidenkomplexes als Zwischenprodukt wurde sowohl durch Verfolgung der Reaktion des Acetylidkomplexes **65** mit dem Iminium-Ion **66a** durch IR- und UV/vis-Spektroskopie als auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von **65** mit **66b** nachgewiesen.

Die kinetischen Daten der Umlagerung des Zwischenproduktes **63a** zum Vinylcarbenkomplex **58a** wurden bestimmt.

B Untersuchung der Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplex **14** zum η^2 -Alkinkomplex **39**

1 Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplex **14** zum η^2 -Alkinkomplex **39**

Wie in Kapitel A.3 beschrieben, lagert sich der η^1 -Vinylidenkomplex **35** beim Erhitzen auf 110 °C in Toluol zum η^2 -Alkinkomplex **37** um. Um den Mechanismus dieser Umlagerung zu studieren, Untersuchten wir die thermische Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplex **14** zu **39** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Dazu wurde jeweils 1 mmol des η^1 -Vinylidenkomplexes **14** in 10 mL Toluol bzw. 10 mL Ethanol gelöst und die Proben wurden 2 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung zeigte das ^1H NMR-Spektrum in Ethanol 100% Umlagerung zu **39**, in Toluol aber nur 30%. Eine vollständige thermische Umlagerung in Toluol erreicht man erst nach längere zeit erhitzen auf 110 °C (Abb. 16).

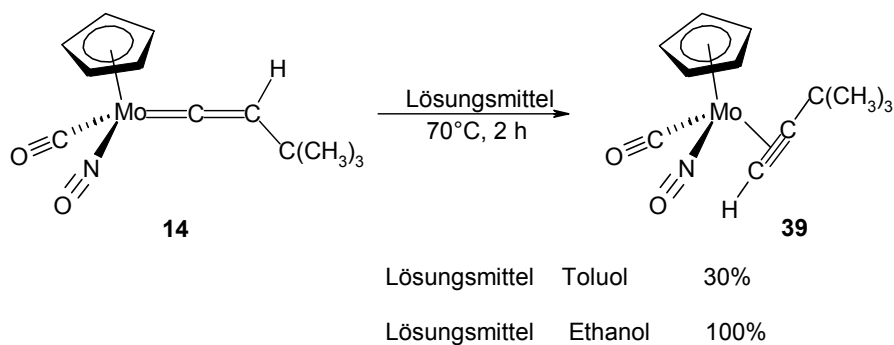


Abb. 16 Thermische Isomerisierung von **14** zu **39** in Toluol und Ethanol.

Auffallenderweise isomerisiert sich η^1 -Vinylidenkomplex **14** in THF bei Raumtemperatur quantitative zu η^2 -Alkinkomplex **39** bereits nach 20 Minuten durch Zugabe einer 10%iger NaOH Lösung (Abb. 17).

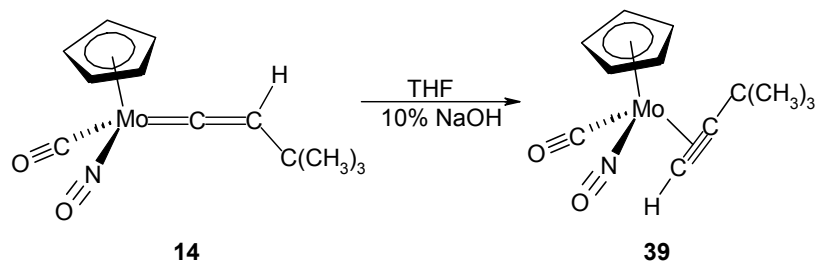


Abb. 17 Basenkatalysierte Isomerisierung von **14** zu **39**.

2 Kinetische Untersuchungen

2.1 Kinetischer Isotopeneffekt

Isotopeneffekte haben sich als sehr nützlich für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen herausgestellt. Dabei wird meist Wasserstoff durch Deuterium (^2H) oder Tritium (^3H) ersetzt. Man kann zwar auch andere Atome durch Isotope ersetzen, aber beim Wasserstoff sind die quantitativen Unterschiede am größten. Der Ersatz eines Atoms durch sein Isotop ändert nicht den Reaktionsmechanismus, sondern – meist gut messbar – die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einem *primären kinetischen Isotopeneffekt* wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion die C–H- bzw. die C–D- Bindung gebrochen. Die Schwingungsenergie einer Bindung im Grundzustand, die sogenannte *Nullpunktsenergie*, hängt von der Masse des Atoms ab und ist kleiner, wenn die reduzierte Masse größer ist. Daher hat die C–D- Bindung eine niedrigere Energie im Grundzustand als die korrespondierende C–H- Bindung (s. Gleichungen 1 und 2). Wenn bei einer Reaktion die Bindung eines H-Atoms bzw. eines Deuteriums gebrochen wird, wandelt sich im Übergangszustand ein Schwingungsfreiheitsgrad des Moleküls in einen Freiheitsgrad der Translation um. Der Energieunterschied, der von dieser Schwingung herrührt, verschwindet im Übergangszustand und ist für protonierte und deuterierte Moleküle energetisch gleich. Aufgrund der kleineren Nullpunktsenergie der C–D- Bindung gegenüber der C–H- Bindung ist die Aktivierungsenergie zum Erreichen des Übergangszustandes für die deuterierte Verbindung größer (Abb. 18).^[71] Der kinetische Isotopeneffekt wird im Verhältnis $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ausgedrückt und bewegt sich für primäre Isotopeneffekte meist im Bereich von 1 bis 7 oder 8.^[72] Der Effekt ist am größten, wenn das Wasserstoffatom im Übergangszustand gleichmäßig an die beiden Atome gebunden ist, zwischen denen es übertragen wird.^[73]

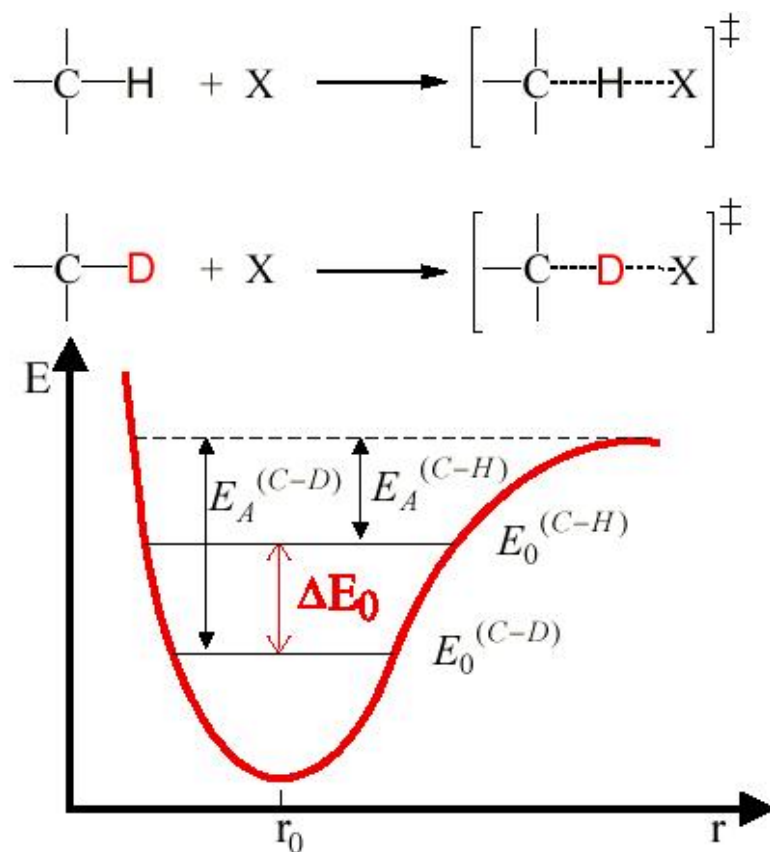


Abb. 18 Vereinfachtes Schaubild zum Einfluss einer Deuterierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_s = \frac{1}{2} h c \lambda \quad (1) \quad \nu_s = \text{Frequenz der Valenzschw. der Bindung}$$

$$v_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2) \quad k = \text{Kraftkonstante der Schwingung}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{reduzierte Masse}$$

$$E_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{(m_1 \times m_2)}} \quad (3)$$

$$E_0^{(C-H)} > E_0^{(C-D)} \quad (4)$$

$$\Delta E_0 = E_A^{(C-D)} - E_A^{(C-H)} \quad (5)$$

$$\Delta E_0 = \frac{hc}{2} (\lambda^{(C-H)} - \lambda^{(C-D)}) \approx 4.8 \text{ kJ/mol} \quad \lambda^{(C-H)} \approx 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ und } \lambda^{(C-D)} \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\lambda_{\text{H}}}{\lambda_{\text{D}}} \approx 1.35 \qquad \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \approx 7 \quad (300 \text{ K})$$

Ein sogenannter *sekundärer kinetischer Isotopeneffekt* liegt vor, wenn die Bindung des substituierten Wasserstoffatoms nicht gespalten wird, sondern im Übergangszustand nur gelockert oder gefestigt wird.^[71] Das substituierte H-Atom ist also nicht direkt an der Reaktion beteiligt. Man unterscheidet dabei den α - oder β -Effekt, je nachdem ob der substituierte Wasserstoff in α - oder β -Stellung zum Reaktionszentrum bzw. zur Position der zu brechenden Bindung zu finden ist. Diese Effekte sind kleiner als der primäre kinetische Isotopeneffekt, sie können normal ($k_H/k_D > 1$) oder invers ($k_H/k_D < 1$) sein und liegen im Bereich von $k_H/k_D = 0,7 - 1,5$. Der sekundäre kinetische Isotopeneffekt lässt sich damit erklären, dass die C–H- und die C–D- Bindung im Übergangszustand durch Änderung der Hybridisierung oder des Ausmaßes der Hyperkonjugation unterschiedlich gelockert oder gefestigt werden können.

2.2 Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung gibt es verschiedene Wege.^[74] Da die in dieser Arbeit untersuchte Umlagerung eine langsame Reaktion ist und erst bei Temperaturen über 80 °C mit messbarer Geschwindigkeit verläuft, wurde die Reaktionsordnung aus der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bestimmt,^[74] da für diese Methode relativ kurze Messzeiten benötigt werden.

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsordnung lässt sich folgendermaßen theoretisch ableiten.

Für den allgemeinen Fall einer Reaktion n -ter Ordnung gilt folgende Geschwindigkeitsgleichung für das Edukt A:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_n[A]^n \quad (6)$$

[A] = Konzentration des Eduktes A

k_n = Geschwindigkeitskonstante n -ter Ordnung

t = Zeit

Auf das Anfangsstadium einer Reaktion bezogen und durch Logarithmieren beider Seiten erhält man

$$\ln v_0 = \ln k_n + n \ln[A]_0 \quad (7)$$

v_0 = Anfangsgeschwindigkeit

$[A]_0$ = Ausgangskonzentration von A

Misst man nun die Anfangsgeschwindigkeit v_0 als Funktion der Ausgangskonzentrationen, so kann man aus der Steigung der entsprechenden Auftragung auf einfache Weise die Gesamtreaktionsordnung n ermitteln.

Für die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 bei einer bestimmten Ausgangskonzentration müssen die Konzentrationen des Eduktes A im Anfangsstadium der Reaktion gemessen werden. Es gilt:

$$v_0 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (8)$$

so dass man durch eine Auftragung von $[A]$ gegen die Zeit t die Steigung der Geraden ermitteln und daraus v_0 berechnen kann.

Die Abnahme der Konzentration des Eduktes ist proportional zur Abnahme des Verhältnisses der Intensitäten der Signale des η^1 -Vinylidenkomplexes **14** und des η^2 -Alkinkomplexes **39** im ^1H -NMR-Spektrum. Durch Auftragung der nach den Gleichungen 10-13 (s. B.2.3) berechneten Konzentrationen von **14** gegen die Zeit kann v_0 berechnet werden. Damit das Verhältnis der Signale möglichst genau ermittelt werden konnte, wurde die Cyclopentadienylgruppe gewählt.

Experimentell wurde so vorgegangen,^[75] dass jeweils eine bestimmte Menge des η^1 -Vinylidenkomplexes **14** in 0,8 mL Toluol- d_8 in fünf NMR-Röhrchen gefüllt wurde. Da es bei wiederholten Intensitätsmessungen notwendig ist, den gelösten Sauerstoff vollständig zu entfernen, wurden die Lösungen mehrfach im Hochvakuum entgast und die NMR-Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen.

Es wurde eine Reaktionstemperatur von 70 °C gewählt und in Zeitabständen von 30 Minuten wurden ^1H -NMR-Spektren der Probe aufgenommen. Um möglichst genaue Werte für die Anfangsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden fünf bis sechs Spektren aufgenommen. Am Ende einer solchen Messreihe waren nur maximal 7% des η^1 -Vinylidenkomplexes **14** zum η^2 -Alkinkomplex **39** umgelagert.

Tab. 2 Daten zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Umlagerung $14 \rightarrow 39$ bei einer Einwaage von 31,5 mg **14** [$V(\text{Toluol-}d_8) = 0,8 \text{ ml}$; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$]

t / min	t / s	$I(\mathbf{14})^a$	$I(\mathbf{39})^a$	$I(\mathbf{14})/[I(\mathbf{14})+I(\mathbf{39})]$	$[\mathbf{14}] / \text{mol l}^{-1}$
0	0	1,0000	0,0000	1,000000	0,125012
30	1800	1,0000	0,0098	0,990295	0,123794
60	3600	1,0000	0,0243	0,976276	0,122046
90	5400	1,0000	0,0406	0,960984	0,120129
120	7200	1,0000	0,0514	0,951113	0,118895

^a Relative Intensitäten des ^1H -NMR-Signals der Cyclopentadienylgruppe von **14** bzw. **39**.

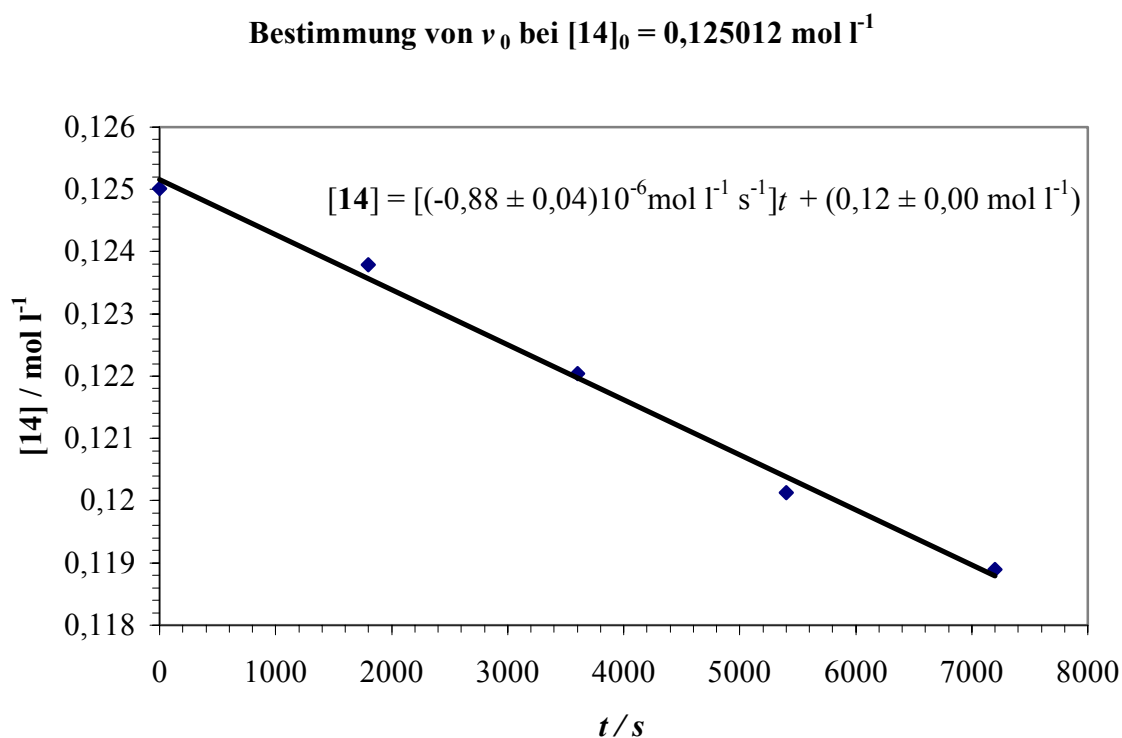


Abb. 19 Auftragung des Logarithmus der Konzentration $[\mathbf{14}]$ im Anfangsstadium der Reaktion in Abhängigkeit der Zeit t (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9939$ und $v_0 = 0,883278 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Tabelle 2 und Abbildung 19 geben die Daten und die graphische Auftragung zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 beispielhaft für die Einwaage von 31,5 mg von **14** wieder. In Tabelle 3 sind alle Ausgangskonzentrationen von **14** und die entsprechende

Anfangsgeschwindigkeit v_0 aufgeführt. Die Daten und die graphischen Darstellungen zur Ermittlung aller k -Werte befinden sich in Teil H. Die Auftragung des Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit v_0 in Abhängigkeit des Logarithmus der Ausgangskonzentration $[\mathbf{14}]_0$ (s. Tabelle 3) zeigt Abbildung 20.

Es wurde eine Reaktionsordnung von $n = 1,05 \pm 0,06$ ermittelt.

Tab. 3 Daten zur Ermittlung der Ordnung n der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** aus den Anfangsgeschwindigkeiten v_0 bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen $[\mathbf{14}]_0$.

$[\mathbf{14}]_0 / \text{mol l}^{-1}$	$\ln\{[\mathbf{14}]_0 / \text{mol l}^{-1}\}$	$10^6 v_0 (\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\ln(v_0 / \text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1})$
0,125012	-2,079345	0,883278	-13,939626
0,156112	-1,857181	1,067414	-13,750271
0,187010	-1,676593	1,317683	-13,539635
0,218120	-1,522709	1,581852	-13,356914

$T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Bestimmung der Reaktionsordnung n

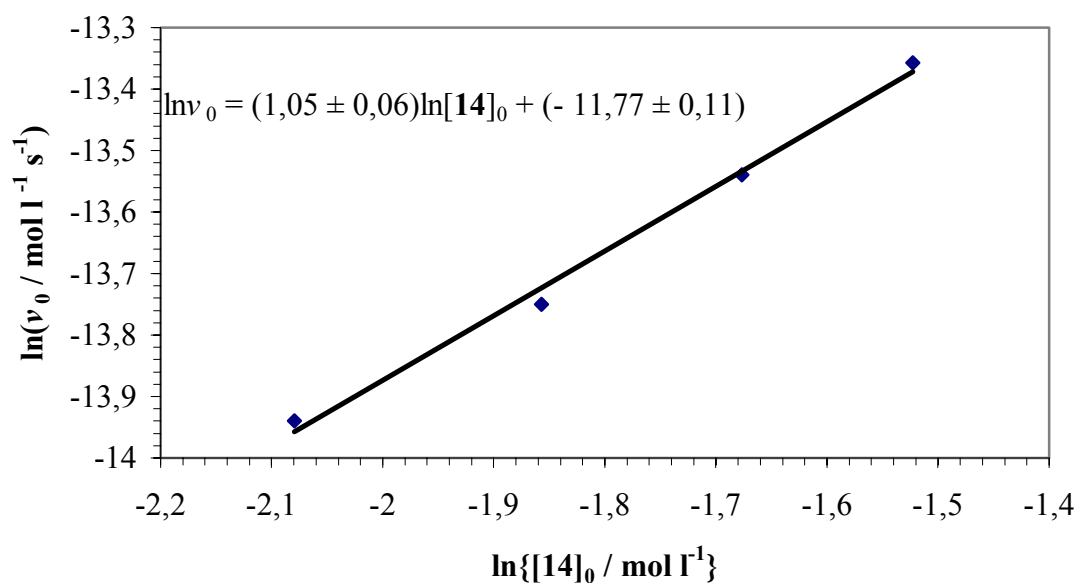


Abb. 20 Auftragung des Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit v_0 gegen den Logarithmus der Ausgangskonzentration $[\mathbf{14}]_0$ (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9933$).

2.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Um den kinetischen Isotopeneffekt k_H/k_D für die Umlagerung **14** \rightarrow **39** (s. B.2.1) bei einer bestimmten Reaktionstemperatur bestimmen zu können, muss die Geschwindigkeitskonstante sowohl für die Reaktion des Komplexes **14** als auch für die des deuterierten Komplexes **14-d** ermittelt werden. Damit die Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen ermittelt werden können (s. B.2.3.2), wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_H und k_D bei insgesamt fünf verschiedenen Temperaturen bestimmt, so dass man fünf Werte von k_H/k_D berechnen kann.

Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten muss die entsprechende Geschwindigkeitsgleichung integriert werden. Aufgrund der im vorigen Abschnitt B.2.2 bestimmten Reaktionsordnung von $n \cong 1$ für **14** \rightarrow **39**, muss die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung angewendet werden:

$$\ln \frac{[14]}{[14]_0} = -kt \quad (9)$$

$$\frac{[39]}{[14]} = \frac{\text{Intensität des Cp-Signals im } ^1\text{H-NMR von 39}}{\text{Intensität des Cp-Signals im } ^1\text{H-NMR von 14}} = x \quad (10)$$

$$[14] + [39] = [14]_0 \quad (11)$$

$$[14] + x[14] = [14]_0 \quad (12)$$

$$\frac{[14]}{[14]_0} = \frac{1}{x+1} \quad (13)$$

$$\ln(x+1) = \ln \frac{[14]_0}{[14]} = kt \quad (14)$$

Trägt man hier $\ln(x+1)$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung k .

2.3.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung **14** \rightarrow **39** und **14-d** \rightarrow **39-d** bei verschiedenen Temperaturen in Toluol- d_8 und daraus berechneter Isotopeneffekt

Praktisch wurde wie in Abschnitt B.2.2 vorgegangen. Es wurden Reaktionstemperaturen zwischen 80 und 140 °C gewählt. Unterhalb 80 °C wird die Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam, oberhalb von 140 °C dagegen zu schnell.

Am Beispiel der Umlagerung **14** \rightarrow **39** bei 106,2 °C soll gezeigt werden, wie die Geschwindigkeitskonstanten k ermittelt wurden. Tabelle 4 enthält die gemessenen und

berechneten Daten, von denen in Abbildung 21 der Logarithmus von $\{[\mathbf{14}]_0/[\mathbf{14}]\}$ gegen die Reaktionszeit t aufgetragen ist.

Tab. 4 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerung von **14** zu **39** bei 106,2 °C in Toluol- d_8 .

t/min	$I(\mathbf{39})^a/I(\mathbf{14})^a$	$[I(\mathbf{39})^a/I(\mathbf{14})^a] + 1$	$\ln\{[\mathbf{14}]_0/[\mathbf{14}]\}$
0	0	1	0
30	0,148	1,148	0,138
60	0,432	1,432	0,359
90	0,726	1,727	0,546
120	1,155	2,155	0,768
150	1,702	2,702	0,994
180	2,254	3,254	1,180
210	3,332	4,332	1,466
240	3,581	4,581	1,522

^a Relative Intensitäten des ^1H -NMR-Signals der Cyclopentadienyl- Gruppe von **14** bzw. **39**.

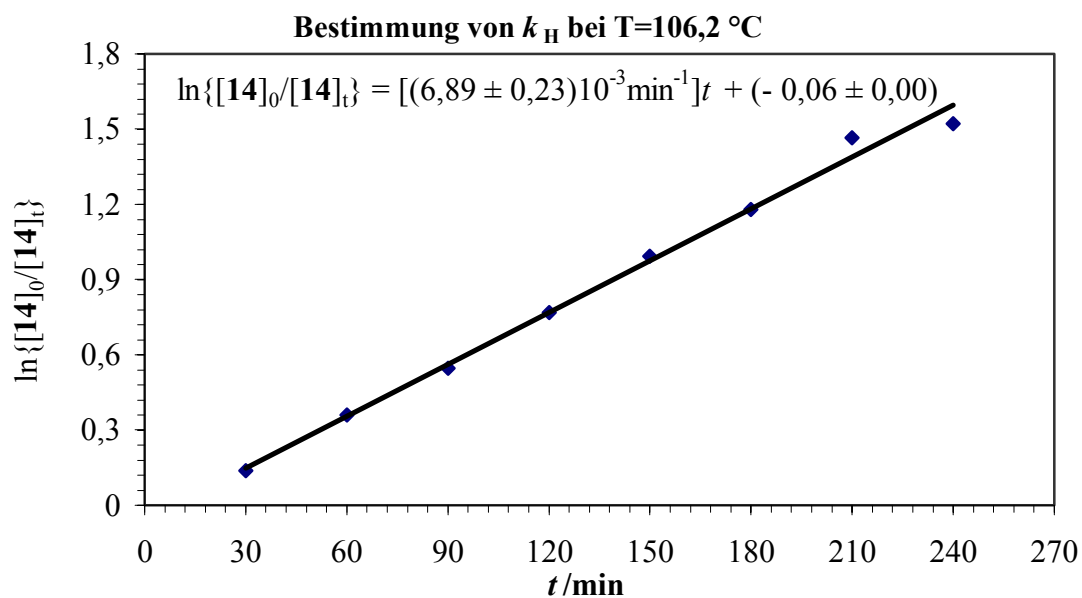


Abb. 21 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{14}]_0/[\mathbf{14}]\}$ gegen die Zeit t (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9933$).

Der Vergleich der Gl. (14) mit der Geradengleichung aus Abbildung 21 liefert die Geschwindigkeitskonstante $k_H = (11,48 \pm 0,38) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 106,2 °C.

Tabelle 5 enthält alle ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die daraus berechneten Isotopeneffekte. In Teil H befinden sich Daten und graphische Darstellungen zur Bestimmung aller k -Werte.

Tab. 5 Geschwindigkeitskonstanten k_H und k_D bei verschiedenen Temperaturen und die daraus berechneten Isotopeneffekte für die Umlagerung von **14** zu **39** und **14-d** zu **39-d** in Toluol- d_8 .

temp (°C)	$10^5 k_H$ (s ⁻¹)	r^a	$10^5 k_D$ (s ⁻¹)	r^a	k_H/k_D
80,0	0,558	0,999	0,280	0,999	1,993
90,2	1,733	0,998	0,920	0,998	1,882
106,2	11,483	0,999	5,266	0,999	2,180
121,4	43,883	0,998	22,070	0,998	1,988
139,6	236,516	0,999	123,489	0,999	1,915
$T = 39,4$ °C				$k_H/k_D = 1,99 \pm 0,2$	

^a Korrelationskoeffizient

2.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umlagerungen **14** → **39** und **14-d** → **39-d** in Toluol- d_8

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die *Arrhenius-Gleichung* beschrieben:

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (15)$$

A = Arrhenius-Faktor (auch Frequenzfaktor genannt)

E_A = Aktivierungsenergie

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Die Aktivierungsenergie ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Logarithmieren von Gl. (15) ergibt sich

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (16)$$

Trägt man $\ln k$ in Abhängigkeit von T^{-1} auf (*Arrhenius-Plot*), dann erhält man eine Gerade mit der Steigung $-E_A/R$, aus der sich die Aktivierungsenergie berechnen lässt. In Tabelle 6 und Tabelle 7 findet man die Daten, die zur Darstellung des Arrhenius-Plots für die

beiden Umlagerungsreaktionen benötigt werden. Wird nun $\ln k$ gegen T^{-1} aufgetragen, dann erhält man die Kurven in Abbildung 22 und Abbildung 23, die eine sehr gute lineare Abhängigkeit der Werte zeigen. Die Aktivierungsenergien selbst sind also keine Funktionen der Temperatur.^[76]

Tab. 6 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A der Umlagerung von **14** zu **39** in Toluol- d_8 aus den Geschwindigkeitskonstanten k_H bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^{\circ}\text{C}$	T/K	$10^3 T^{-1}(\text{K}^{-1})$	$10^5 k_H(\text{s}^{-1})$	$\ln(k_H/\text{s}^{-1})$
80,0	353,15	2,8317	0,558	-12,097
90,2	363,37	2,7521	1,733	-10,963
106,2	379,35	2,6361	11,483	-9,072
121,4	394,55	2,5345	43,883	-7,731
139,6	412,75	2,4227	236,517	-6,047

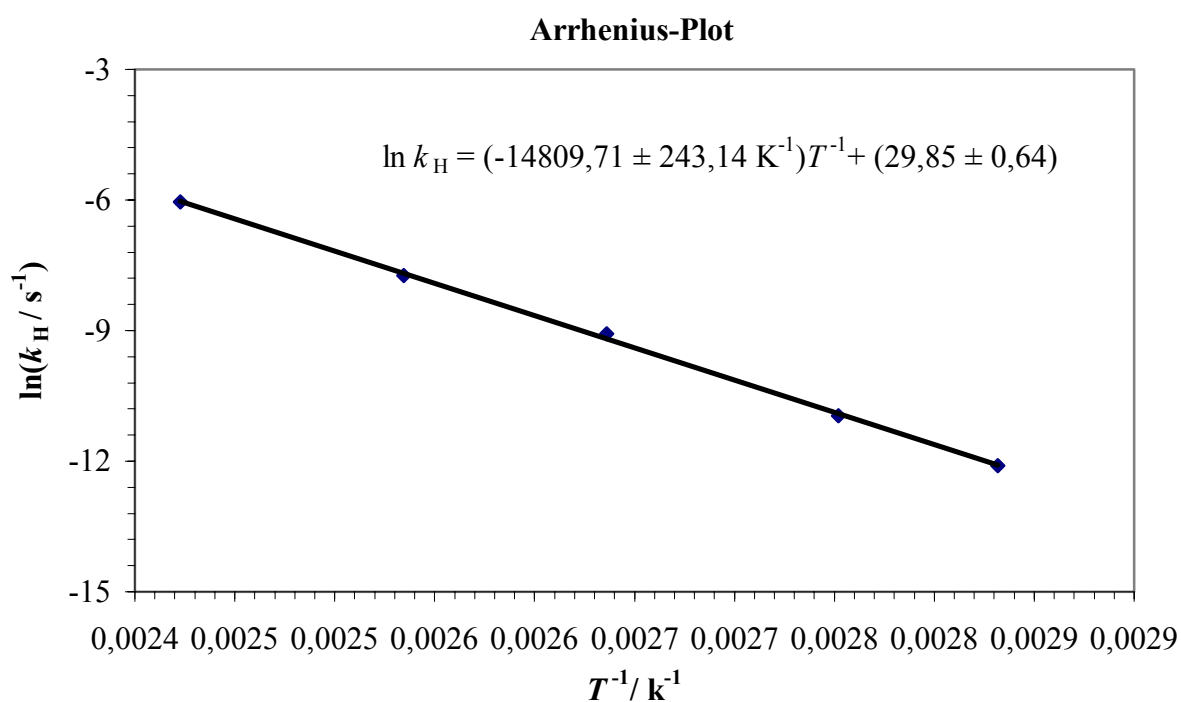


Abb. 22 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_H in Abhängigkeit von T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9992$).

Tab. 7 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** in Toluol- d_8 aus den Geschwindigkeitskonstanten k_D bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$10^3 T^{-1} (\text{K}^{-1})$	$10^5 k_D (\text{s}^{-1})$	$\ln(k_D/\text{s}^{-1})$
110,3	383,45	2,6079	6,667	-9,616
120,0	393,15	2,5384	19,000	-8,568
130,0	403,15	2,4805	39,535	-7,836
140,0	413,15	2,4204	97,833	-6,930

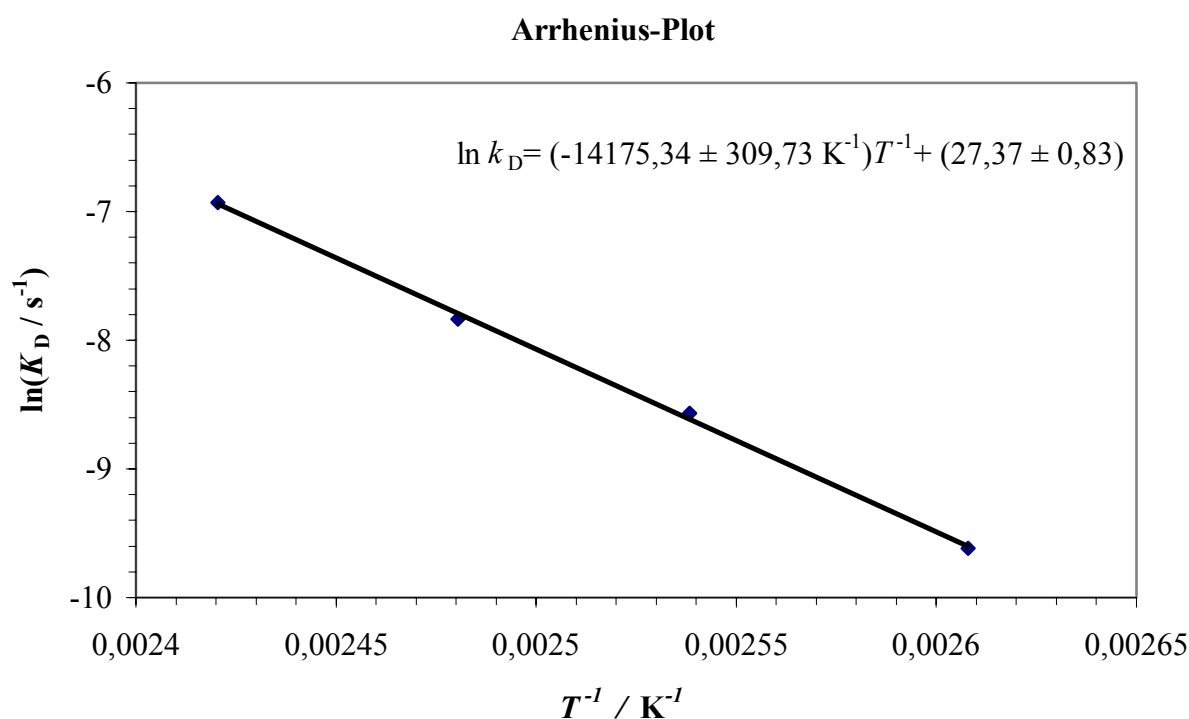


Abb. 23 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_D in Abhängigkeit von T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9989$).

2.3.3 Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsparameter für die Umlagerung von **14** zu **39** und **14-d** zu **39-d** in Toluol- d_8

Die *Theorie des Übergangszustandes*^[71,74,77] wird verwendet, um die energetischen und entropischen Verhältnisse einer Reaktion zu untersuchen. Dabei geht man davon aus, dass im Verlauf einer Reaktion von A und B ein *Übergangszustand* (ÜZ) beteiligt ist, der

spontan zu den Edukten oder zu den Produkten zerfällt. Ein solcher Übergangszustand steht immer im Gleichgewicht mit den Reaktanden A und B, egal wie schnell die Reaktionsprodukte gebildet werden.



Für die Gleichgewichtskonstante K^\ddagger gilt

$$K^\ddagger = \frac{[\ddot{U}Z]}{[A][B]} \quad (17)$$

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ergibt sich aus dem (geschwindigkeitsbestimmenden) zweiten Teilschritt der Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung (k^\ddagger):

$$\frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = k^\ddagger [\ddot{U}Z] = k^\ddagger K^\ddagger [A][B] \quad (18)$$

Die Lage des Gleichgewichts ist von der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger abhängig, die benötigt wird, um den Übergangszustand zu erreichen:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (19)$$

Man erhält also

$$\frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = k^\ddagger e^{-\Delta G/RT} [A][B] \quad (20)$$

Mit Hilfe einer statistischen Formulierung der Gleichgewichtskonstanten K^\ddagger kann man herleiten, dass die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, k^\ddagger , dem Ausdruck $k_B T/h$ entspricht, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und h die Planck'sche Konstante ist. Dieser Ausdruck muß allerdings noch mit dem Transmissionskoeffizienten multipliziert werden, da die Umwandlung in die Produkte aufgrund besonderer Gegebenheiten nicht immer vollständig stattfindet. Der Transmissionskoeffizient ist jedoch in den meisten Fällen, insbesondere bei nahezu allen Reaktionen in Lösung, gleich eins.

$$\frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G/RT} [A][B] \quad (21)$$

Vergleicht man die Gl. (21) mit der Reaktionsgeschwindigkeit einer beliebigen einstufigen Reaktion

$$\frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = k[A][B] \quad (22)$$

und beachtet, dass die freie Enthalpie G mit der Enthalpie H und der Entropie S über

$$G = H - T S \quad (23)$$

Zusammenhängt, kommt man zu folgender Schreibweise für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k :

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{\kappa k_B}{h} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (24)$$

Hierin ist ΔH^\ddagger die Aktivierungsenthalpie und ΔS^\ddagger die Aktivierungsentropie. Mittels Gl. (24) ist es möglich, durch Auftragen von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ (Eyring-Plot) aus der Steigung ΔH^\ddagger sowie aus dem Achsenabschnitt ΔS^\ddagger zu bestimmen. Diese thermodynamischen Aktivierungsparameter spiegeln die Struktur des Übergangszustandes wieder. Dies ist insbesondere deshalb besonders wichtig, weil Übergangszustände nicht direkt beobachtet werden können.

In Tabelle 8 und Tabelle 9 findet man die Daten, die zur Darstellung des Eyring-Plots für die beiden Umlagerungsexperimente benötigt werden. Wird nun $\ln k/T$ gegen T^{-1} aufgetragen, erhält man die Diagramme in Abbildung 24 und Abbildung 25, die eine sehr gute lineare Abhängigkeit der Werte zeigen. Die Aktivierungsenergien selbst sind also nicht temperaturabhängig.

Tab. 8 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger der Umlagerung von **14** zu **39** in Toluol- d_8 aus den Geschwindigkeitskonstanten k_H bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$10^3 T^{-1}(\text{K}^{-1})$	$10^5 k_H(\text{s}^{-1})$	$10^7 k_H \cdot T^{-1}(\text{s}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\ln(k_H \cdot T^{-1}/\text{s}^{-1} \text{K}^{-1})$
80,0	353,15	2,8317	0,558	0,158	-17,963
90,2	363,37	2,7521	1,733	0,479	-16,853
106,2	379,35	2,6361	11,483	3,025	-15,011
121,4	394,55	2,5345	43,883	11,122	-13,709
139,6	412,75	2,4227	236,517	57,303	-12,070

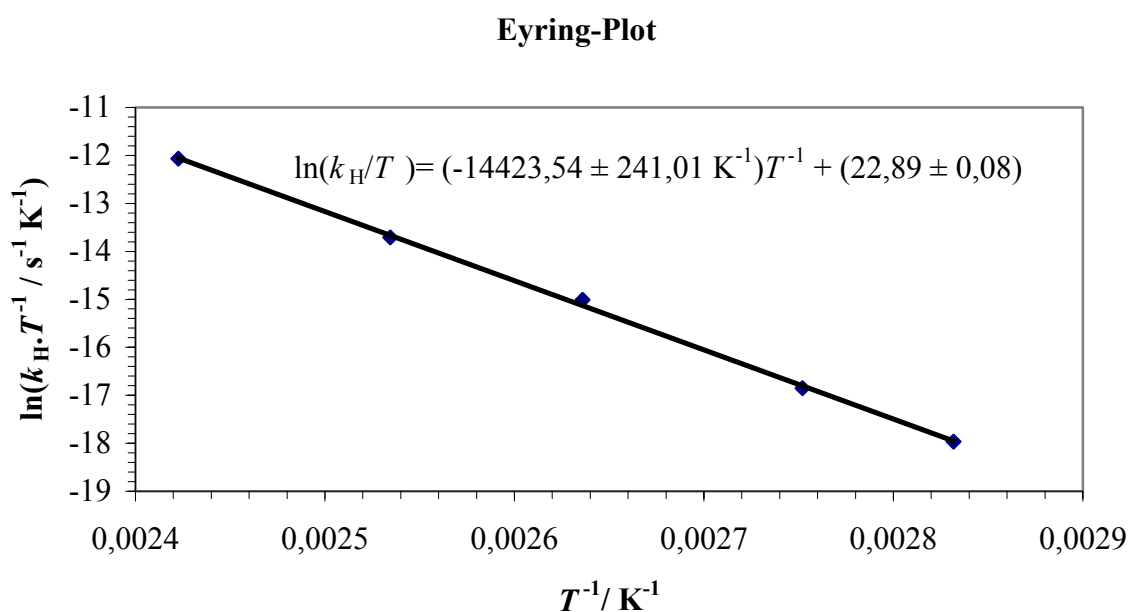


Abb. 24 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{H}} \cdot T^{-1}$ in Abhängigkeit von T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9991$).

Tab. 9 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger der Umlagerung von **14-d** zu **39-d** in Toluol- d_8 aus den Geschwindigkeitskonstanten k_{D} bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$T^{-1}/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$k_{\text{D}}/10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{D}} \cdot T^{-1}/10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\ln(k_{\text{D}} \cdot T^{-1}/\text{s}^{-1} \text{ K}^{-1})$
110,3	383,45	2,6079	6,667	1,725	-15,573
120,0	393,15	2,5384	19,000	4,918	-14,525
130,0	403,15	2,4805	39,535	9,807	-13,835
140,0	413,15	2,4204	97,833	23,668	-12,954

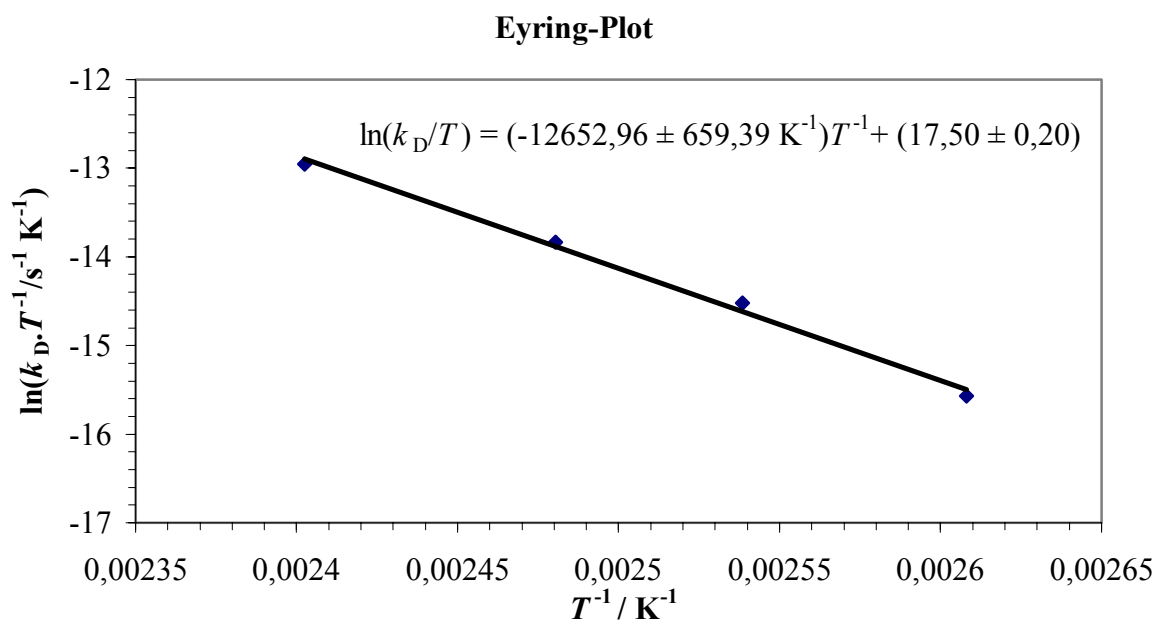


Abb. 25 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k_D \cdot T^{-1}$ in Abhängigkeit von T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9946$).

In Tabelle 10 sind die thermodynamischen Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und ΔG^\ddagger für die Umlagerungen **14** \rightarrow **39** und **14-d** \rightarrow **39-d** in Toluol- d_8 zusammengefasst.

Tab. 10 Auflistung aller thermodynamischen Aktivierungsparameter, die aus den Aktivierungsenergien der Umlagerung von **14** zu **39** und **14-d** zu **39-d** in Toluol- d_8 Berechnet wurden.

Reaktion	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$ ($E_A / \text{kcal mol}^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($\Delta S^\ddagger / \text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1} \text{ } T = 390 \text{ K}^a$ ($\Delta G^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1} \text{ } T = 390 \text{ K}$)
14 39	$123,13 \pm 2,02$ ($29,75 \pm 0,49$)	$119,92 \pm 2,00$ ($28,97 \pm 0,48$)	$-7,24 \pm 0,64$ ($-1,75 \pm 0,15$)	$122,74 \pm 2,00$ $29,65 \pm 0,48$
14-d 39-d	$117,85 \pm 2,58$ ($28,14 \pm 0,61$)	$105,20 \pm 5,48$ ($25,12 \pm 1,31$)	$-52,03 \pm 1,65$ ($-12,43 \pm 0,39$)	$125,49 \pm 5,48$ $29,97 \pm 1,31$

^a Es wurde der Mittelwert des experimentellen Temperaturbereichs verwendet.

2.3.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung von **14** zu **39** in Ethanol- d_5 und von **14-d** zu **39-d** in Ethanol- d_6 bei verschiedenen Temperaturen und Berechnung des Isotopeneffekts

Praktisch wurde wie in Abschnitt B.2.2 beschrieben vorgegangen. Es wurden Reaktionstemperaturen zwischen 60 und 120 °C gewählt. Am Beispiel der Umlagerung von **14** zu **39** in Ethanol- d_5 bei 79.5 °C soll gezeigt werden, wie die Geschwindigkeitskonstanten k ermittelt wurden. Tabelle 11 enthält die gemessenen und berechneten Daten, um den Logarithmus $\{[\mathbf{14}]_0/[\mathbf{14}]\}$ der gegen die Reaktionszeit t auftragen zu können (Abb. 26).

Tab. 11 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerung von **14** zu **39** in Ethanol- d_5 bei 79.5 °C.

t/min	$I(\mathbf{39})^a/I(\mathbf{14})^a$	$[I(\mathbf{39})^a/I(\mathbf{14})^a] + 1$	$\ln\{[\mathbf{14}]_0/[\mathbf{14}]\}$
0	0	1	0
18	1,059	2,059	0,722
28	1,659	2,659	0,978
39	2,483	3,483	1,248
44	3,140	4,140	1,421
50	3,831	4,831	1,575

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl-Gruppe von **14** bzw. **39**.

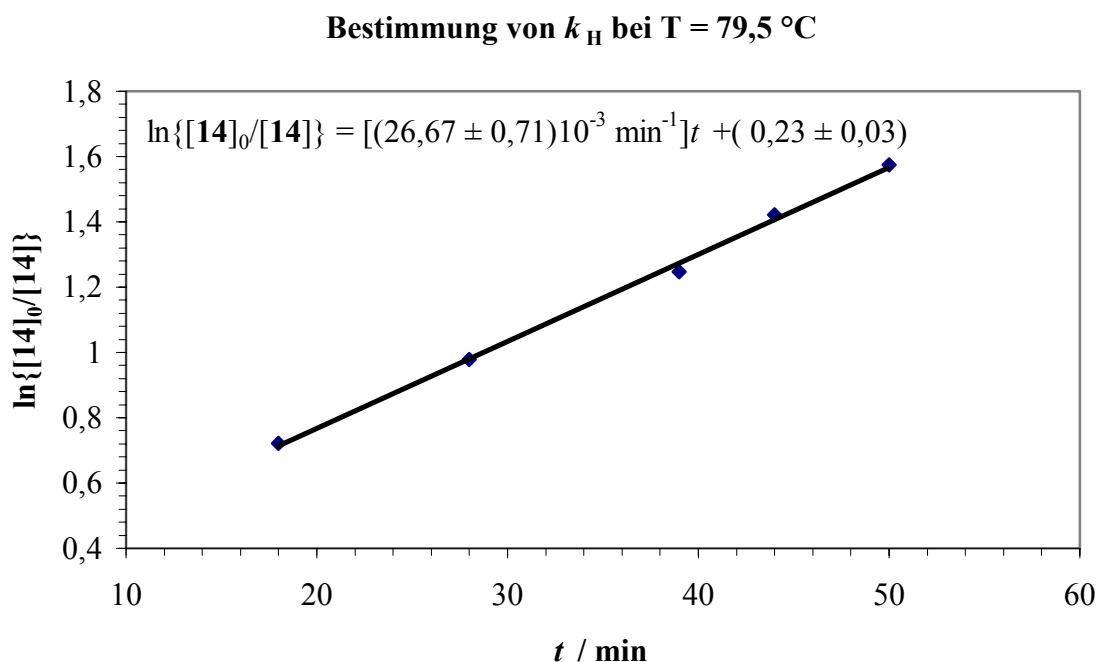


Abb. 26 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{14}]_0/[\mathbf{14}]\}$ gegen die Zeit t (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9979$).

Der Vergleich der Gl. (14) mit der Geradengleichung aus Abbildung 26 liefert die Geschwindigkeitskonstante $k_H = (44,45 \pm 1,18) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 79,5 °C.

Tabelle 12 enthält alle ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die daraus berechneten Isotopeneffekte. Im Anhang befinden sich die Daten und graphischen Darstellungen zur Bestimmung aller k -Werte.

Tab. 12 Geschwindigkeitskonstanten k_H in Ethanol- d_5 und k_D in Ethanol- d_6 bei Verschiedenen Temperaturen und die daraus berechneten Isotopeneffekte.

14 → 39 in Ethanol- d_5			14- d → 39- d in Ethanol- d_6		
temp (°C)	$10^4 k_H (\text{S}^{-1})$	r^b	temp (°C)	$10^4 k_D (\text{S}^{-1})$	r^b
59,0	1,070	0,998	83,7	0,717	0,998
69,0	2,200	0,998	94,4	2,233	0,999
79,3	4,450	0,999	106,2	5,417	0,998
88,5	8,833	0,999	116,2	12,867	0,999
97,6	24,920	0,998	125,0	25,68	0,999

$k_H/k_D=15,7$ Bei 60 °C und 7,1 bei 100 °C

2.3.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umlagerung von 14 zu 39 in Ethanol- d_5 und 14- d → 39- d in Ethanol- d_6

Praktisch wurde wie in Abschnitt B.2.3.2 vorgegangen. In Tabelle 13 und Tabelle 14 findet man die Daten, die zur Darstellung des Arrhenius-Plots für die beiden Umlagerungen benötigt werden. Wird nun $\ln k$ gegen T^{-1} aufgetragen, erhält man die Diagramme in Abbildung 27 und Abbildung 28, die eine sehr gute lineare Abhängigkeit der Werte zeigen.

Durch Multiplikation der beiden Steigungen mit $-R$ erhält man für die beiden Aktivierungsenergien

$E_A(\text{H}) = 19,46 \pm 0,19 \text{ (kcal/mol)}$ und

$E_A(\text{D}) = 24,11 \pm 0,92 \text{ (kcal/mol)}$.

Tab. 13 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A der Umlagerung von **14** zu **39** in Ethanol- d_5 aus den Geschwindigkeitskonstanten k_H bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^{\circ}\text{C}$	T/K	$10^{-3}T^{-1}(\text{K}^{-1})$	$10^4 k_H(\text{s}^{-1})$	$\ln(k_H/\text{s}^{-1})$
59,0	332,15	3,0107	1,067	-9,146
69,0	342,15	2,9226	2,200	-8,422
79,5	352,65	2,8357	4,450	-7,717
88,5	361,65	2,7651	8,833	-7,032
97,7	370,85	2,6976	24,917	-5,995

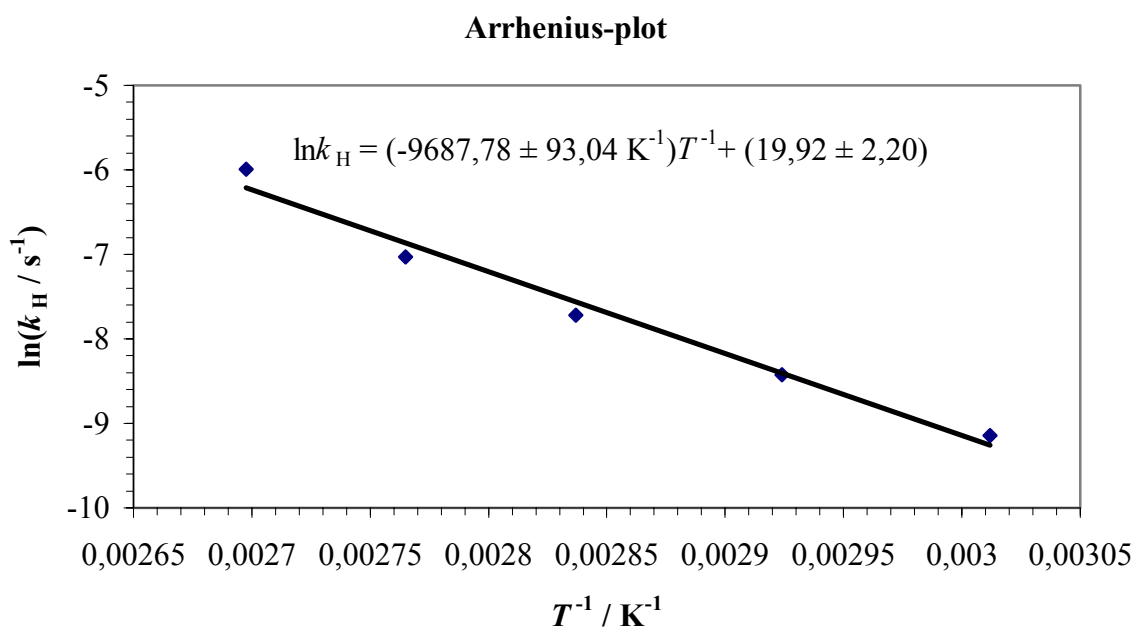
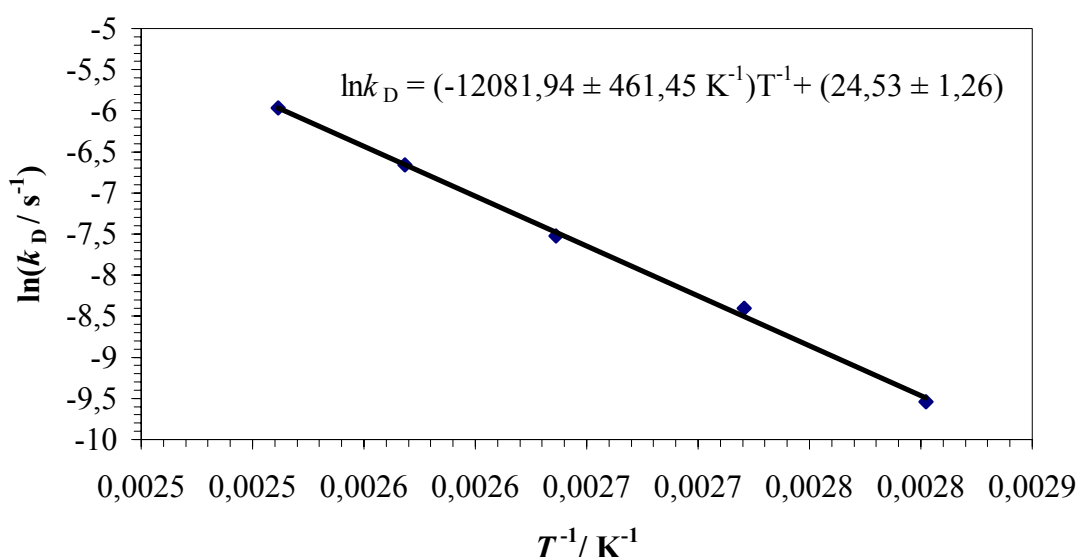


Abb. 27 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_H in Abhängigkeit von T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9812$).

Tab. 14 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A der Umlagerung **14-d** \rightarrow **39-d** in Ethanol- d_6 aus den Geschwindigkeitskonstanten k_D bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^{\circ}\text{C}$	T/K	$10^3 T^{-1}(\text{K}^{-1})$	$10^5 k_D(\text{s}^{-1})$	$\ln(k_D/\text{s}^{-1})$
83,7	356,85	2,8023	7,167	-9,543
94,4	367,55	2,7207	22,333	-8,407
106,2	379,35	2,6361	54,167	-7,521
116,2	389,35	2,5684	128,667	-6,656
125,0	398,15	2,5116	256,824	-5,964

Arrhenius-Plot**Abb. 28** Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_H gegen T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9970$).

2.3.6 Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsparameter für die Umlagerung von **14** zu **39** in Ethanol- d_5 und **14-d** zu **39-d** in Ethanol- d_6

Praktisch wurde wie in Abschnitt B.2.3.3 vorgegangen. In Tabelle 15 und Tabelle 16 findet man die Daten, die zur Darstellung des Eyring-Plots für die beiden Umlagerungen benötigt werden. Durch Auftragen von $\ln k/T$ gegen T^{-1} erhält man die Diagramme in Abbildung 29 und Abbildung 30, die eine sehr gute lineare Abhängigkeit der Werte zeigen.

Tab. 15 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger der Umlagerung von **14** zu **39** in Ethanol- d_5 aus den Geschwindigkeitskonstanten k_H bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$10^3 T^1 (\text{K}^{-1})$	$10^4 k_H (\text{s}^{-1})$	$10^7 k_H \cdot T^1 (\text{s}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\ln(k_H \cdot T^1 / \text{s}^{-1} \text{K}^{-1})$
59,0	332,15	3,0107	1,067	3,211	-14,951
69,0	342,15	2,9226	2,200	6,431	-14,257
79,5	352,65	2,8357	4,450	12,619	-13,583
88,5	361,65	2,7651	8,833	24,425	-12,922
97,7	370,85	2,6976	24,917	67,188	-11,911

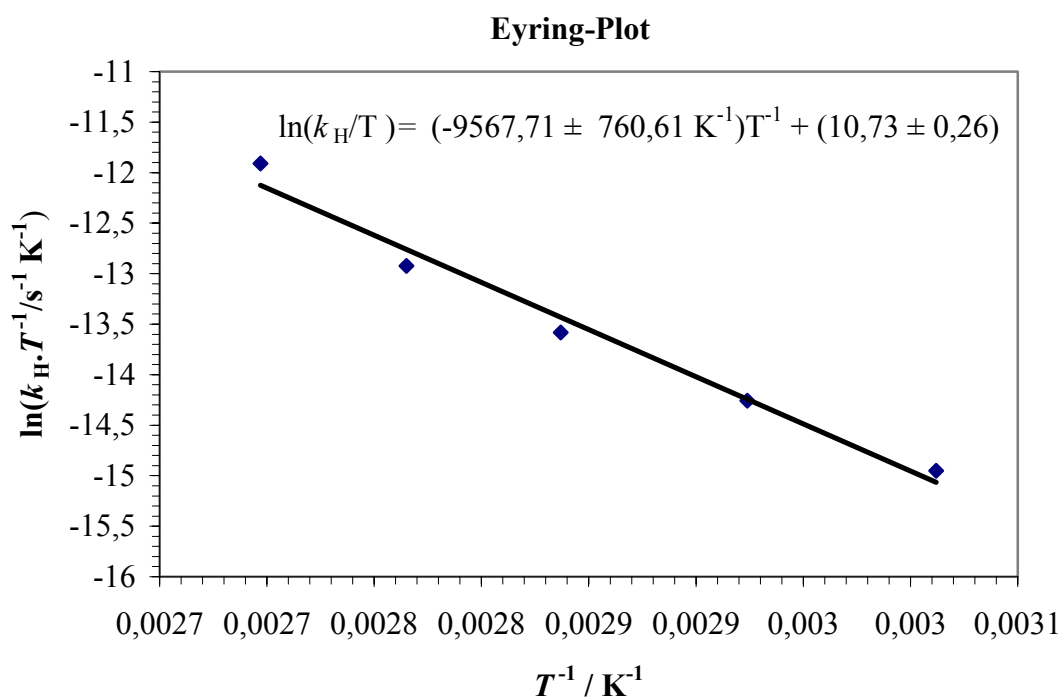


Abb. 29 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k_H \cdot T^1$ gegen T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9804$).

Tab. 16 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger der Umlagerung von **14-d** zu **39-d** in Ethanol- d_6 aus den Geschwindigkeitskonstanten k_D bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$10^3 T^{-1}(\text{K}^{-1})$	$10^4 k_D(\text{s}^{-1})$	$10^7 k_D \cdot T^{-1}(\text{s}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\ln(k_D \cdot T^{-1}/\text{s}^{-1} \text{K}^{-1})$
83,7	356,85	2,8023	0,717	2,008	-15,421
94,4	367,55	2,7207	2,233	6,076	-14,314
106,2	379,35	2,6361	5,417	14,279	-13,459
116,2	389,35	2,5684	12,867	33,046	-12,620
125,0	398,15	2,5116	25,68	64,498	-11,951

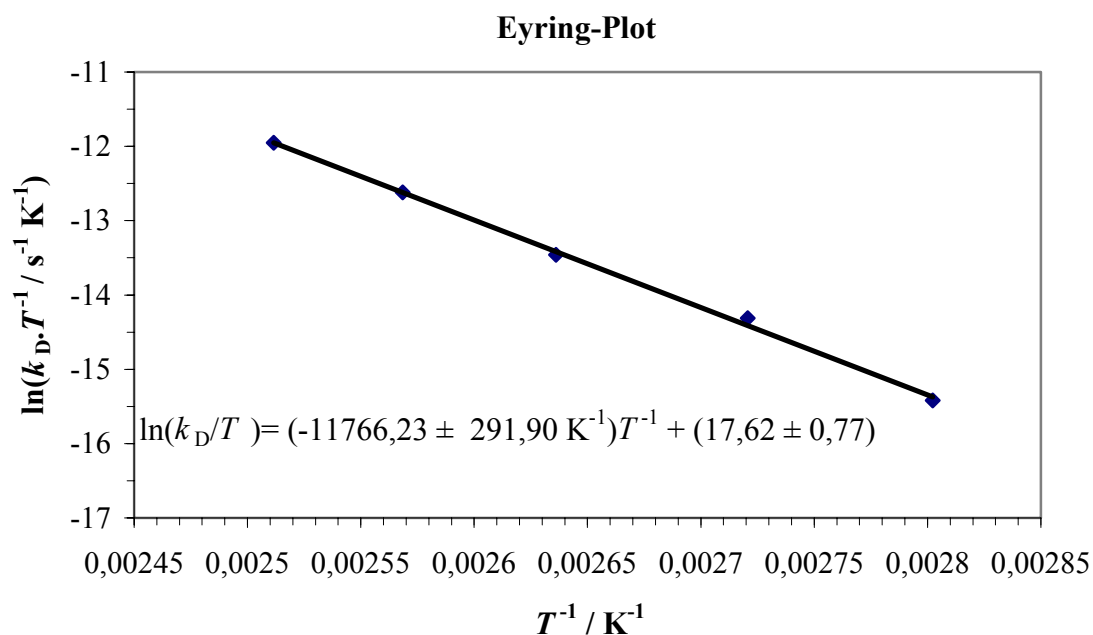


Abb. 30 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k_D \cdot T^{-1}$ gegen T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9982$).

In Tabelle 17 sind die thermodynamischen Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und ΔG^\ddagger für die Umlagerungen **14** \rightarrow **39** in Ethanol- d_5 und **14-d** \rightarrow **39-d** in Ethanol- d_6 aufgeführt.

Tab. 17 Auflistung aller thermodynamischen Aktivierungsparameter, die aus den Aktivierungsenergien der Umlagerungen **14** \rightarrow **39** in Ethanol- d_5 und **14-d** \rightarrow **39-d** in Ethanol- d_6 berechnet wurden.

Reaktion	$E_A/\text{kJ mol}^{-1}$ ($E_A/\text{kcal mol}^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger/\text{kcal mol}^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($\Delta S^\ddagger/\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\Delta G^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1} T = 350 \text{ K}^a$ ($\Delta G^\ddagger/\text{kcal mol}^{-1} T = 350 \text{ K}$)
14 39	$80,55 \pm 0,77$ ($19,46 \pm 0,19$)	$79,55 \pm 6,32$ ($19,55 \pm 1,59$)	$-89,23 \pm 2,17$ ($-21,31 \pm 0,52$)	$110,77 \pm 6,32$ $27,00 \pm 1,59$
14-d 39-d	$100,45 \pm 3,84$ ($24,11 \pm 0,92$)	$97,82 \pm 2,43$ ($23,63 \pm 0,59$)	$-51,20 \pm 0,77$ ($-12,37 \pm 0,18$)	$115,74 \pm 2,43$ $27,96 \pm 0,59$

^a Es wurde der Mittelwert des experimentellen Temperaturbereichs verwendet.

3 H/D-Austausch-Experiment

Der η^1 -Vinylidenkomplex **14** zeigt H/D-Austausch am C_β -atom ohne Umlagerung zu **39**. Beim Lösen von 0,4 mmol des Komplexes **14** in 10 mL THF und anschließender Zugabe von 5 mL D_2O zeigte sich nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur und der üblichen Aufarbeitung im ^1H -NMR-Spektrum des auf diese Weise erhaltenen Rohprodukts vollständiger H/D-Austausch (Abb. 31).

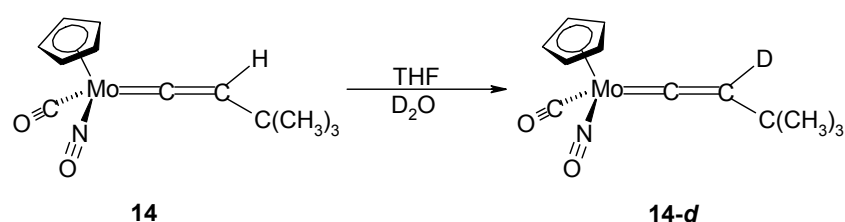


Abb. 31 H/D-Austausch an η^1 -Vinylidenkomplex **14**.

Theoretische Studien der Elektronendichteverteilung von Übergangsmetall-Vinylidenkomplexen^[35] legen den Schluss nahe, dass solche η^1 -Vinylidenkomplexe an C_β protoniert werden können. Mit den Informationen, die das H/D-Austauschexperiment lieferte, kann man zwei unterschiedliche Mechanismen formulieren (Abb. 32): Ein erster Mechanismus verläuft über einfache Deprotonierung und nachfolgende Deuterierung (Weg A-B-C); eine weitere Möglichkeit stellt die Bildung eines Carbin-Komplexes **D** durch Deuterierung von C_β im η^1 -

Vinylidenkomplex **A** dar. Durch anschließende Deprotonierung des Carbin-Zwischenprodukts **D** an C_β gelangt man zum η^1 -Vinylidenkomplex **C**.

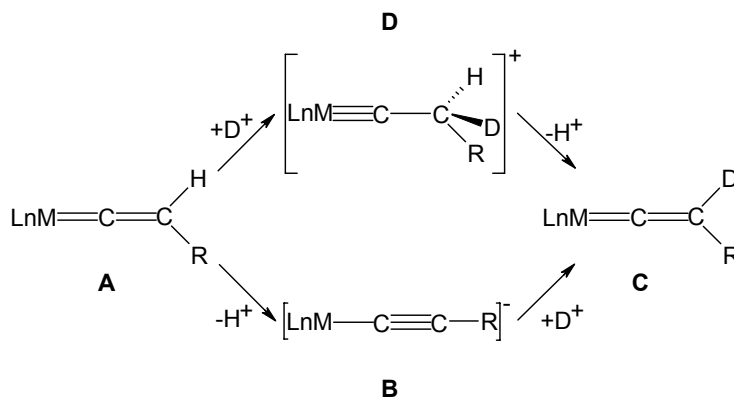


Abb. 32 Alternative Reaktionswege für den Mechanismus des H/D-Austauschs in η^1 -Vinylidenkomplexen.

Um zwischen diesen beiden Mechanismen zu Unterscheiden, wurden zwei Proben aus 0,1 mmol des Komplexes **14** in 1 mL THF- d_8 in jeweils einem NMR-Röhrchen vorbereitet. Zu einer Probe wurden 0,2 mL (10 mmol) D_2O gegeben; zur anderen 0,94 g (10 mmol) $\text{C}_6\text{D}_5\text{OD}$. Beide Proben wurden auf 45 °C erwärmt und alle 30 Minuten wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. In den ^1H -NMR-Spektren wurde das Signal des $C_\beta\text{-H}$ verfolgt. Bei D_2O -Zusatz war der H/D-Austausch nach 4 Stunden vollständig; bei Zugabe von $\text{C}_6\text{D}_5\text{OD}$ konnte dagegen keinerlei H/D-Austausch beobachtet werden. Demnach findet in saurer Lösung am η^1 -Vinylidenkomplex **14** kein H/D-Austausch statt. Dies bedeutet, dass der H/D-Austausch von Komplex **14** über den Weg **A-B-C** verläuft.

4 Mechanismus der Umlagerung von **14** zu **39**

Die in dieser Arbeit bestimmten kinetischen Daten zur Umlagerung **14** \rightarrow **39** zeigen eindeutig, dass die Reaktion in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln wie Toluol und Ethanol über zwei unterschiedliche Wege abläuft:

In Toluol wird ein Wasserstoff-Atom über das asymmetrische Zwischenprodukt **40** vom β -Kohlenstoffatom zum α -Kohlenstoffatom übertragen (1,2-H-shift) und der Vinylidenligand wird zu einem Alkinligand umlagert (Abb. 33). Der in dieser Arbeit bestimmte kinetischen Isotopeneffekt von $1,99 \pm 0,2$ unterstützt diesen Mechanismus.

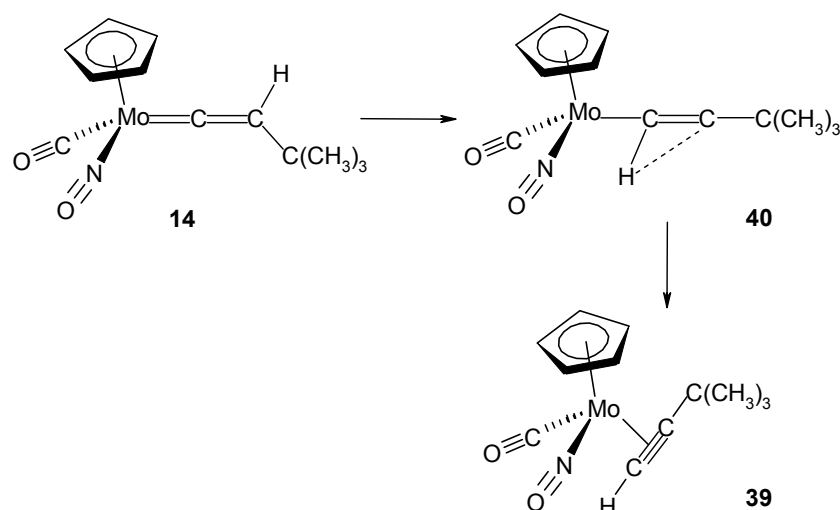


Abb. 33 Mechanismus der Umlagerung von **14** zu **39** in Toluol.

Im polaren Lösungsmittel Ethanol schlagen wir dagegen einen Deprotonierungs-Protonierungs-Mechanismus vor (Abb. 34). Dabei wird zuerst der η^1 -Vinylidenkomplex zum Acetylidkomplex **41** als Zwischenprodukt deprotoniert. Protonierung des zentralen Metalls führt daraufhin zu einem Alkynyl(hydrido)komplex **42** als zweites Zwischenprodukt. Dieser Hydrido-Komplex **42** reagiert abschließend durch reduktive Eliminierung zum η^2 -Alkinkomplex **39**. Die Ergebnisse der H/D-Austauschexperimente (Abschnitt B.3), die Umlagerung in THF / NaOH- Lösung (Abschnitt B.1) und die Temperaturabhängigkeit des kinetischen Isotopeneffekts (Abschnitt B.2.3.4) unterstützen diesen Vorschlag.

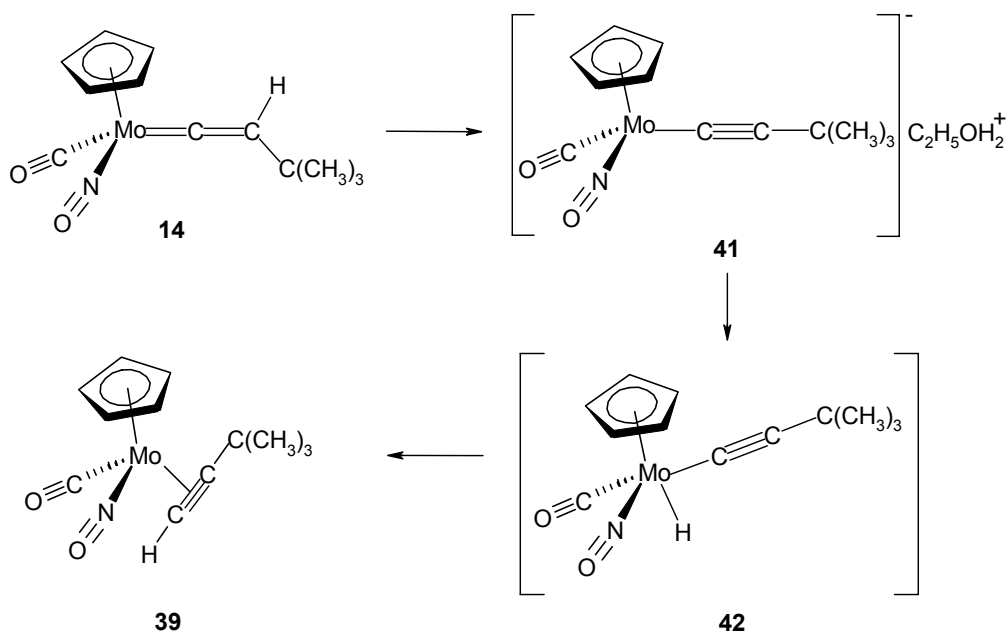


Abb. 34 Mechanismus der Umlagerung von **14** zu **39** in Ethanol.

5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass der η^1 -Vinylidenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{Mo}=\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ thermisch zum η^2 -Alkinkomplex **39** umlagert. Der Mechanismus, der dieser Umlagerung zugrunde liegt, hängt entscheidend von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels ab (Abb. 35).

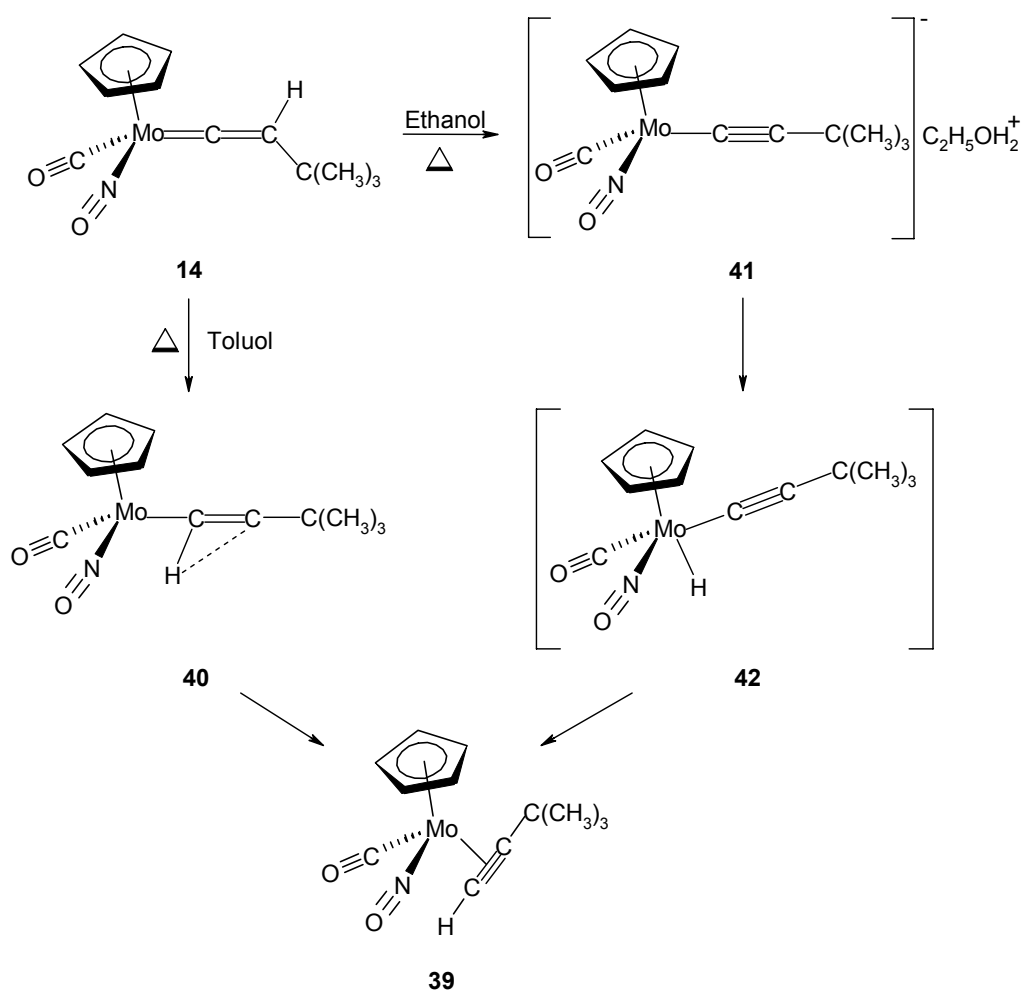


Abb. 35 Mechanismen der Umlagerung von **14** zu **39** in Toluol und Ethanol.

Für die Reaktion **14** \rightarrow **39** wurden mechanistische Untersuchungen durchgeführt, die zu dem Schluss führten, dass diese Umlagerung in Toluol über einen 1,2-H-Shift, in Ethanol jedoch über eine Deprotonierung-Protonierung mit darauffolgender reduktiver Eliminierung verläuft (Abb. 35). Außerdem wurden die kinetischen und thermodynamischen Daten für Umlagerung in Toluol und Ethanol bestimmt.

Dieser Teil der Arbeit wurde in *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4313-4320 veröffentlicht.

C Reaktion von Inaminen mit Wolfram- η^1 -Vinylidenkomplexen $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}]$

Mit der Absicht metallorganische Verbindungen mit nichtlinear optischen Eigenschaften zu erhalten studierten wir die Umsetzung von Wolfram- η^1 -Vinylidenkomplexen mit Inaminen. Im einzelnen sind folgende Ergebnisse erzielt worden.

1 Umsetzung von Inaminen **43a-b** mit $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$ (**17**)

Die Umsetzung von η^1 -Vinylidenkomplex **17** mit 3,7 äquivalent der Inamine **43a-b** in THF bei Raumtemperatur führt in einer schnellen Reaktion zur Mischung von zwei stereoisomeren Metallacyclobutenylidenkomplexen. Die stereoisomeren Derivate **44a-b** und **45a-b**, wurden durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan / Diethylether getrennt (Abb. 36). Die Komplexe **44a-b** und **45a-b** sind stabil und können bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon mehrere Monate ohne Zersetzung gelagert werden. Die Komplexe **44** und **45** sind in polaren organischen Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 und DMF, gut löslich aber werden in Acetonitrile zersetzt.

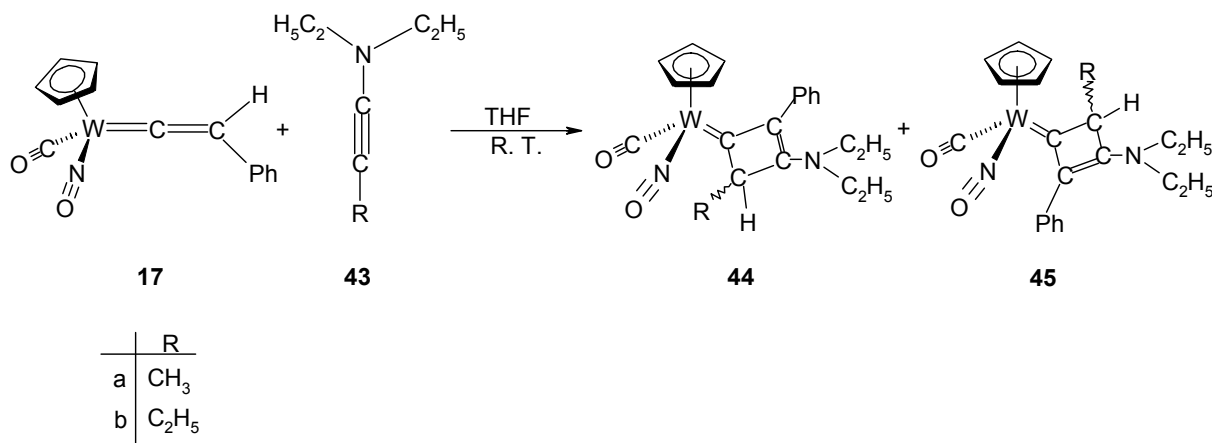


Abb. 36 Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplex **17** mit Inamine **43a-b**.

1.1 Charakterisierung der Cyclobutenylidenkomplexe **44a-b** und **45a-b**

Die Komplexe **44a-b** und **45a-b** zeigen in den IR-Spektren eine charakteristische starke Carbonylbande im Bereich von $1901\text{--}1905\text{ cm}^{-1}$ und eine starke Nitrosylbande im Bereich von $1623\text{--}1633\text{ cm}^{-1}$. Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren von Verbindungen **44a-b** und **45a-b** enthalten scharfe und gut aufgelöste Signale. Für die Carben-Kohlenstoffatome findet man in den ^{13}C NMR-Spektren Signale bei $\delta\ 268\text{--}271\text{ ppm}$.^[70b,f,g] Die ^1H NMR-Spektren der

Komplexe **44a-b** und **45a-b** zeigen für die Ethyl Protonen der Amin-Substituenten eine Verdoppelung der Signale. Dies ist darauf zurückzuführen, dass wegen des Doppelbindungscharakters, die Rotation um die C(3)-N(C₂H₅)₂ Bindung gestört ist.

Die in den ¹³C NMR-Spektren der Komplexe **44a-b** und **45a-b** für C(2), C(3) und C(4) gefundenen Signale bei δ 141-143, δ 161-166 und δ 55-61 ppm sind vergleichbar mit den Werten der analogen Cyclobutenylidenkomplexe.^[70f]

Da das Wolframisotop ¹⁸³W, das mit einer natürlichen Häufigkeit von 14,4% vorkommt, einen Kernspin von $I = 1/2$ aufweist findet man im ¹³C NMR-Spektrum von Komplex **44b** Kopplungen zwischen Wolfram und Kohlenstoffatom. Diese sind für C(1) bei δ 268,7 ppm eine ¹ $J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ -Kopplung von 76,3 Hz und für den Carbonylkohlenstoff bei δ 229,4 ppm eine ¹ $J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ -Kopplung von 102,7 Hz.

Das UV/vis Spektrum von **44a** zeigt eine intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei 418 nm ohne signifikantes solvatochromisches Verhalten (Lösungsmittel: CH₂Cl₂, DMF, Cyclohexan).

1.2 Röntgenstrukturanalyse des Cyclobutenylidenkomplexes **44a**

Von Komplex **44a** wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Um geeignete Kristalle zu erhalten, wurde eine Dichloromethanlösung von Verbindung **44a** mit *n*-Pentan überschichtet und mehrere Tage bei -18 °C gelagert. Die Datensätze wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Abbildung 37 zeigt ein ORTEP-Plot der Struktur von Komplex **44a**. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 18. Einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Komplex **44a** sind in Tabelle 19 angegeben.

Der W-C(1) Bindungsabstand 2,045(4) Å des Komplexes **44a** liegt in dem für (3-Amino)cyclobutenyliden Komplexe typischen Bereich.^[70b,g] Die kristallographischen Daten zeigen, dass der Cyclobutenyliden Ring nicht planar, sondern leicht gewinkelt ist. Der Winkel zwischen den gebildeten Ebenen durch die Atome C(1), C(2), C(4) und C(2), C(3), C(4) ist 176°. Beide C(sp²)-C(sp²) Abstände [C(1)-C(2) 1,422(5) Å und C(2)-C(3) 1,394(5) Å] sind fast gleich lang und liegen zwischen den Bindungslängen für eine C(sp²)-C(sp²) Einfachbindung (1,46 Å) und C(sp²)=C(sp²) Doppelbindung (1,32 Å).^[78] Der Amin-Substituent am Cyclobutenyliden Ring ist annähernd koplanar mit dem Ring und ermöglicht eine optimale π -Wechselwirkung zwischen Amin Gruppe und Carbenligand.

Die Bindungslänge C(3)-N(2) im Cycobutenylidenligand beträgt 1,316(5) Å und liegt damit zwischen den Bindungslängen für eine C(sp²)-N(sp²) Einfachbindung und einer C(sp²)-N(sp²) Doppelbindung.^[79] Die C(1)-C(2) und C(2)-C(3) Bindungslängen liegen zwischen einer komplett lokalisierten und einer delokalisierten Bindung. Diese Tatsache und die kurze C(3)-N(2) Bindungslänge sind durch eine beachtliche π -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff in Position 3 als Donor und (Cp)(CO)(NO)W als Akzeptor zu erklären.

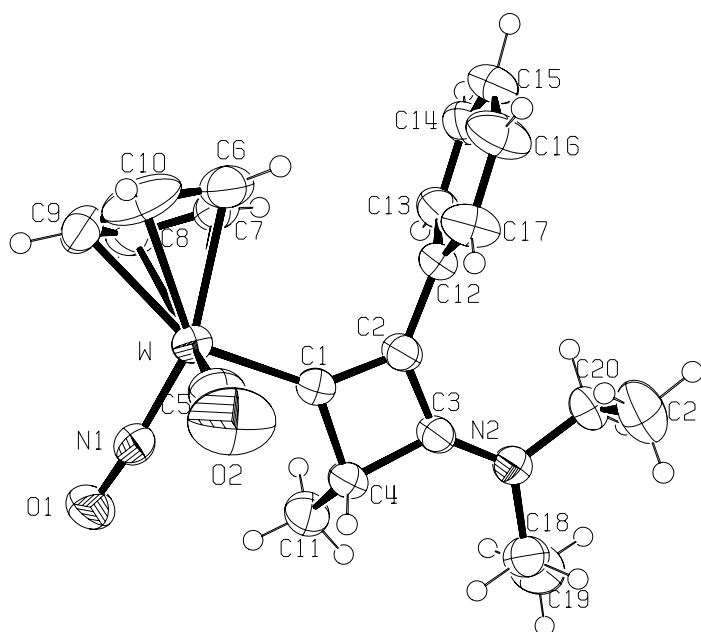


Abb. 37 Molekülstruktur von Komplex **44a** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30 %.)

Tab. 18 Röntgen Struktur Daten von Komplexen **44a**, **46a** und **48**.

	44a	46a	48
Summenformel	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ W	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₂ W	C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O ₄ W ₂
Molmasse	520,27	500,28	777,18
Farbe	rot, transparent	orange, transparent	rot, transparent
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Gitterkonstant	<i>a</i> = 9,471(1) Å, <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 15,003(2) Å, <i>β</i> = 107,82(1)° <i>c</i> = 15,022(2) Å, <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 7,838(1) Å, <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 14,031(2) Å, <i>β</i> = 98,59(2)° <i>c</i> = 18,567(1) Å, <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 7,665(1) Å, <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 19,017(2) Å, <i>β</i> = 98,941(7)° <i>c</i> = 16,297(1) Å, <i>γ</i> = 90°
Zellvolumen / Å ³	2032,06	2019,09	2346,78
Zahl der Formeleinheiten	4	2	4
Dichte (berechnet)/g.cm ⁻³	1,700	1,646	2,435
Absorptionskoeffizient/cm ⁻¹	57,0	57,3	98,3
Diffraktometer	Image Plate Diffraktometer System (STOE)		
Verwend. Röntgenstrahlung	Mo K _α		
Monochromator	Graphite		
2θ range /deg	3,81° ≤ 2θ ≤ 56,30° -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	3,27° ≤ 2θ ≤ 52,10° -8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	3,27° ≤ 2θ ≤ 52,10° -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Zahl der gemessenen Reflexe	18300	14726	17444
Zahl der unabhängigen Reflexe	4788	3625	4317
<i>R</i> _{int}	0,0338	0,0283	0,0540
Zahl der unabhängigen Reflexe mit <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	3697	3103	3410
Temperatur /K	295	293	293
Korrekturen	Lorenz- und Polarisationskoeffizienten		
Strukturberechnung und Verfeinerung	W-Positionsparametre mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELX-97); ^a restliche Atomen aus Differenz-Fouriersynthese (SHELX-97), ^b		

Tab. 18 (Fortsetzung)

Verfeinerung mit voller matrix, Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome und H(1A), H(1B), H(4A) und H(4B) in Komplex **48**; Die Restliche H-Positionen durch „riding“ Model; Atomformfaktoren aus Literatur.^c

Zahl der verfeinerten Parameter	235	245	342
wR2	0,059	0,066	0,052
R1	0,045	0,032	0,038
R1 [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	0,027	0,025	0,024
Max und Min in $\Delta\sigma$ (e Å ⁻³)	0,66, -0,60	0,74, -0,69	0,79, -0,54

^a Sheldrick, G. M. SHELXS-97, program for the Solution of Crystal Structures; Universität Göttingen, 1997.^b Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Reifnement; Universität Göttingen, 1997. ^c *International Tables for Crystallography*; Wilson , A. J. C., Ed.; Kluwer Academic: Dordrecht , The Netherlands, 1992; Vol. C.

Tab. 19 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **44a**.
(Standardabweichungen in Klammern)

Ausgewählte Bindungslängen			
W-C(5)	1,970(5)	C(2)-C(3)	1,394(5)
W-N(1)	1,793(3)	C(3)-C(4)	1,524(5)
W-C(1)	2,045(4)	C(4)-C(11)	1,516(6)
N(1)-O(1)	1,215(4)	C(2)-C(12)	1,484(5)
C(5)-O(2)	1,138(6)	C(3)-N(2)	1,316(5)
C(1)-C(2)	1,422(5)	N(2)-C(18)	1,462(5)
C(1)-C(4)	1,557(5)	N(2)-C(20)	1,461(5)
Ausgewählte Bindungswinkel			
C(5)-W-N(1)	91,9(2)	C(2)-C(3)-C(4)	92,7(3)
C(2)-C(1)-W	139,5(3)	C(1)-C(2)-C(12)	131,1(3)
C(4)-C(1)-W	130,3(2)	C(3)-C(2)-C(12)	135,3(3)
O(2)-C(5)-W	178,0(5)	C(2)-C(3)-N(2)	136,4(3)
O(1)-N(1)-W	175,0(3)	C(4)-C(3)-N(2)	130,9(3)
C(1)-C(2)-C(3)	93,5(3)	C(3)-N(2)-C(18)	122,5(3)
C(1)-C(4)-C(3)	83,5(3)	C(3)-N(2)-C(20)	119,4(3)
C(2)-C(1)-C(4)	90,2(3)	C(18)-N(2)-C(20)	117,8(3)

1.3 NLO-Eigenschaften von Komplex 44a

Der 3-Aminosubstituierte Cyclobutenylidenkomplex **44a** ist ein Organometallkomplex mit konjugativer Wechselwirkung zwischen der Donoreinheit $[N(CH_2CH_3)_2]$ und der Akzeptoreinheit $[(\eta^5\text{-Cp})(NO)(CO)W]$. Die erste Hyperpolarisierbarkeit β von solchen Verbindungen, die die Fähigkeit der Frequenzverdoppelung von Laserstrahlung (*second harmonic generation*, SHG) wiedergibt, ist von besonderem Interesse. Die NLO-Eigenschaften von Komplex **44a** wurden mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) bestimmt.^[80] Die Messungen wurden mit einer Laserstrahlung mit $\lambda = 1500$ nm durchgeführt.

1995 wurde von C. Bräuchle *et al.* erstmals über langwellige HRS-Messungen berichtet.^[81] Die Erzeugung langwelliger Strahlung erfolgte dabei nicht über ein Farbstofflasersystem sondern in einem Umkehrprozess der Summenfrequenzbildung (SFG, *sum frequency generation*), dem sogenannten optischen parametrischen Oszillator (OPO). Während bei der SHG-Erzeugung aus zwei Photonen der Wellenlänge 1064 nm ein Photon der Wellenlänge 523 nm generiert wird, zerfällt im OPO ein Photon induziert durch das NLO-aktive Material zu zwei Photonen längerer Wellenlängen. C. Bräuchle *et al.* benutzen zum Pumpen des OPO-Geräts die zweite Oberschwingung (355 nm) eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die erste Oberschwingung (532 nm) des Nd:YAG-Lasers (1064 nm) zum Pumpen des OPO-Geräts benutzt.^[82] Die Laserstrahlung mit größeren Wellenlängen zahlreiche Vorteile hat. Zum einen wird durch die Verschiebung des SHG-Signals in den langwelligeren Bereich i.d.R. die Selbstabsorption kleiner, zum anderen wird die Resonanzverstärkung nach dem Zweiniveaumodell durch den größeren, energetischen Abstand zwischen 2ω und dem für das NLO-Verhalten verantwortlichen Übergang verringert und erlaubt so eine zuverlässigere Berechnung der statischen Hyperpolarisierbarkeit. Darüber hinaus wird die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz deutlich gesenkt. Die Intensität der SHG bei $\lambda = 750$ nm wurde als Funktion der Konzentration des Komplexes **44a** in CH_2Cl_2 (0,1-0,6 mM) gemessen. Als Referenzsubstanz wurde Disperserot 1 [$\beta(CH_2Cl_2) = 70 \times 10^{-30}$ esu] verwendet und $\beta = 105 \times 10^{-30}$ esu gemessen.^[83] Dieser Wert ist Resonanz-Erweitert und hierfür wurde die statische Hyperpolarisierbarkeit $\beta_0 = 34 \times 10^{-30}$ esu auf Grundlage des Zwei-Niveau-Modells berechnet.^[84] Im Vergleich zu bereits unter ähnlichen Bedingungen untersuchten analogen organometallischen push-pull Komplexen konnte eine Verbesserung der NLO Eigenschaften erreicht werden.^[70d]

2 Umsetzung der Inamine 43a-b mit $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (16)

η^1 -Vinylidenkomplex **16** wurde mit 3 äquivalent der Inamine **43a-b** bei 55 °C in THF umgesetzt, wobei eine tiefrote Lösung entstand. Die Reaktionen ließen sich IR-Spektroskopisch verfolgen. Nach 6 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum führte zu rotbraunen zähflüssigen Rohrprodukten, welche an Kieselgel mit *n*-Pentan / Diethylether chromatographiert wurden. Aus *n*-Pentan konnten bei –20 °C orange Kristalle von **46a** in einer Ausbeute von 57% und orange Kristalle von **46b** in einer Ausbeute von 45% erhalten werden, die mehrere Monate unzersetzt bei –20 °C aufbewahrt werden können (Abb. 38).

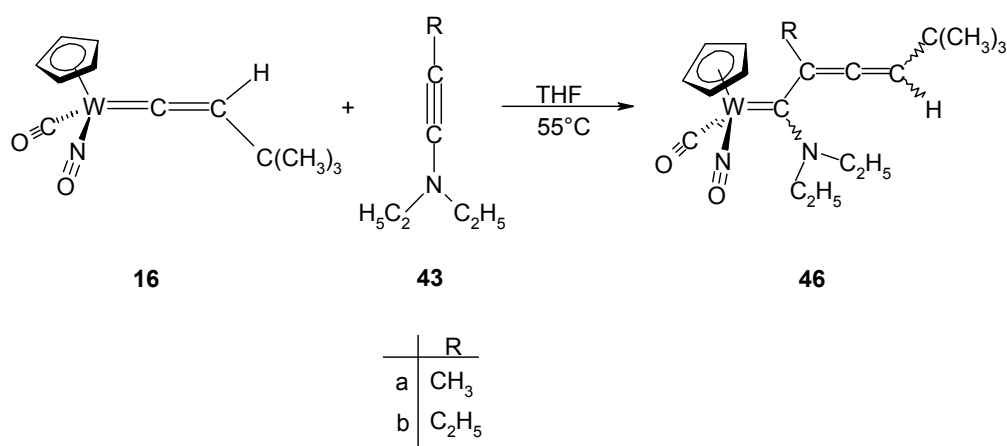


Abb. 38 Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplex **16** mit Inaminen **43a-b**.

2.1 Charakterisierung der Komplexe 46a-b

Die IR-Spektren der Komplexe **46a-b** zeigen Signale bei 1907cm⁻¹ und 1567 cm⁻¹, die auf einen Carbonyl und einen Nitrosylliganden hinweisen.

Betrachtet man die Struktur von Komplexen **46a-b**, so erkennt man, dass die beiden in der Abbildung 39 beschriebenen Isomere durch Rotation des Carbenliganden um die W-C_α-Bindung zustande kommen.

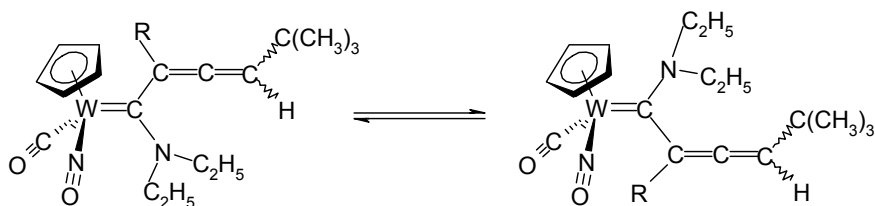


Abb. 39 Stereoisomere von **46a-b**.

Zwei Isomere unterscheiden sich durch relative Lage der Carben-Substituenten zum Carbonyl und Nitrosylliganden. Die Rotationsbarriere lässt sich mit Hilfe der ^1H NMR-Spektroskopie bestimmen, in dem man Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufnimmt. Mittels einer Linienformanalyse lässt sich dann die Energie bestimmen, die zur Überführung von einem Rotationsisomer in das andere notwendig ist. Abbildung 40 zeigt die Ausschnitt aus der ^1H NMR-Spektren von Komplex **46a** bei verschiedenen Temperaturen. Mit zunehmender Temperatur rücken die Cyclopentadienylsignale näher zusammen und verbreitern sich. Bei 276,0 K wird der Koaleszenzpunkt erreicht, und die beiden Signale verschmelzen miteinander.

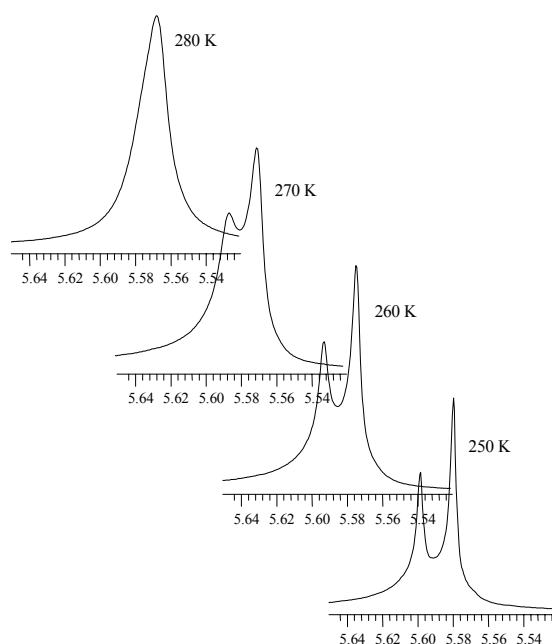


Abb. 40 Ausschnitt aus der ^1H NMR Spektrum von Komplex **46a** bei 250, 260, 270 und 280 K.

Die Theorie zur Bestimmung von Rotationsbarrieren ist ausführlich beschrieben worden.^[85] Man benötigt hierfür zwei Gleichung. Für die Geschwindigkeitskonstante k des chemischen Austausches bei der Koaleszenztemperatur T_c gilt:

$$k = \frac{\pi \times \Delta\nu}{\sqrt{2}} \quad \Delta\nu = \text{Linienabstand ohne Austasch} \quad (25)$$

Die Eyring-Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und der Freien Enthalpie ΔG^* her.

$$k = \frac{k_B \times T_c}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^*}{R \times T_c}} \quad k_B = \text{Boltzmann-Konstante} \quad (26)$$

R = Gaskonstante

T_c = absolute Temperatur am Koaleszenzpunkt

Für die Komplexe **46a** und **46b** konnten aus den ^1H NMR Spektren die in der Tabelle 20 wiedergegebenen Werte für $\Delta\nu$, T_c und ΔG^* berechnet werden.

Tab. 20 Werte für $\Delta\nu$ und T_c für die Komplexe **46a** und **46b**.

Verbindung	beobachtete Signal	T_c	$\Delta\nu$	ΔG^*
46a	Cp	276,0 K	5,52 Hz	14,7 kcal.mol ⁻¹
46b	Cp	257,9 K	2,21 Hz	14,2 kcal.mol ⁻¹

Bedingt durch die Rotation der Carbenliganden um die W-C $_{\alpha}$ -Bindung, zeigen die ^{13}C NMR-Spektren von **46a** und **46b** bei Raumtemperatur keine Signale für W=C und C=C=CHC(CH₃)₃. Unter -30 °C findet man jedoch im ^{13}C NMR-Spektrum von **46a** charakteristische Signale für die Carben-Kohlenstoffatome von zwei Rotameren bei δ 251,6 und 250,9 ppm.^[86] und für C(3) der Allen Gruppe zwei Signale bei δ 195,3 und 192,9 ppm.^[87] Gleiches gilt für Verbindung **46b**.

2.2 Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 46a

Von Komplex **46a** wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt. Um geeignete Kristalle zu erhalten, wurde eine Dichloromethanlösung von Verbindung **46a** mit *n*-Pentan überschichtet und zwei Tage bei -18 °C gelagert. Die Datensätze wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Abbildung 41 zeigt ein ORTEP-Plot der Struktur von Komplex **46a**. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 18 und einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Komplex **46a** in Tabelle 21 angegeben.

Die sehr bemerkenswerten Eigenschaften der Struktur von Komplex **46a** sind:

a) Die Bindungswinkel W-C(1)-N(2) 132,0(4)°, W-C(1)-C(2) 114,5(4)°, N(2)-C(1)-C(2) 113,5(4)° und die Bindungslänge W-C(1) 2,118(5) Å sind vergleichbar mit entsprechenden Werten von analogen 1-Aminocarben-Wolfram Komplexen.^[78,88]

b) Die Substituenten liegen mit dem Stickstoffatom in einer Ebene und die Bindungslänge C(1)-N(2) beträgt 1,345(7) Å. Daraus folgt, dass N(2) sp² hybridisiert ist.

c) Die Bindungslänge C(2)-C(3) mit 1,301(7) Å und C(3)-C(4) mit 1,293(8) Å liegen damit im Bereich der charakteristischen C=C-Bindungslänge von Allenen.^[79,89]

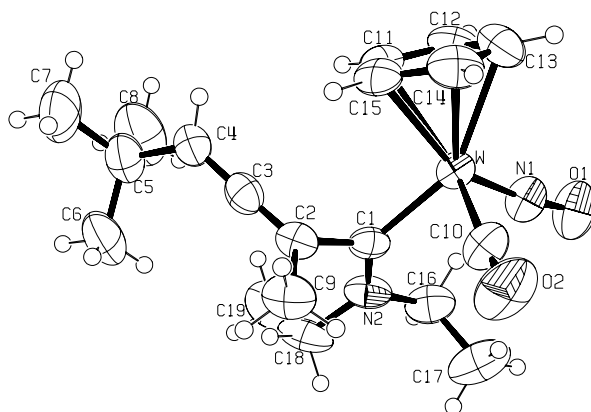


Abb. 41 Molekülstruktur von Komplex **46a** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30 %.)

Tab. 21 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **46a**.
(Standardabweichungen in Klammern)

Ausgewählte Bindungslängen

W-C(10)	1,958(6)	N(2)-C(16)	1,470(8)
W-N(1)	1,780(5)	N(2)-C(18)	1,476(8)
W-C(1)	2,118(5)	C(2)-C(9)	1,532(7)
N(1)-O(1)	1,227(6)	C(2)-C(3)	1,301(7)
C(10)-O(2)	1,154(7)	C(3)-C(4)	1,293(8)
C(1)-N(2)	1,345(7)	C(4)-C(5)	1,503(8)
C(1)-C(2)	1,509(8)	C(5)-C(6)	1,518(10)

Ausgewählte Bindungswinkel

C(10)-W-N(1)	93,7(2)	C(16)-N(2)-C(18)	114,1(5)
N(2)-C(1)-W	132,0(4)	C(1)-C(2)-C(9)	116,6(5)
C(2)-C(1)-W	114,5(4)	C(3)-C(2)-C(9)	122,0(5)
C(2)-C(1)-N(2)	113,5(4)	C(1)-C(2)-C(3)	121,4(4)
C(1)-N(2)-C(16)	121,4(5)	C(2)-C(3)-C(4)	175,1(7)
C(1)-N(2)-C(18)	124,4(5)	C(3)-C(4)-C(5)	127,9(6)

3 Umsetzung von Inamin 43a mit $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (47)

Eine dritte interessante Reaktion wurde bei Umsetzung von Inamin **43a** mit η^1 -Vinylidenkomplex **47** beobachtet. Komplex **47** wurde in THF bei Raumtemperatur mit 1 äquivalent Inamin **43a** versetzt, wobei die Lösung eine tiefrote Farbe annahm. Entfernung von THF unter Vakuum führte zu einem rotbraunen Rohprodukt, das an Kieselgel chromatographiert wurde. Der binukleare Komplex **48** konnte in Form von roten Kristallen in einer Ausbeute von 27% und der bicyclische Carbenkomplex **49** in Form von rotem Öl in einer Ausbeute von 32% erhalten werden (Abb. 42).

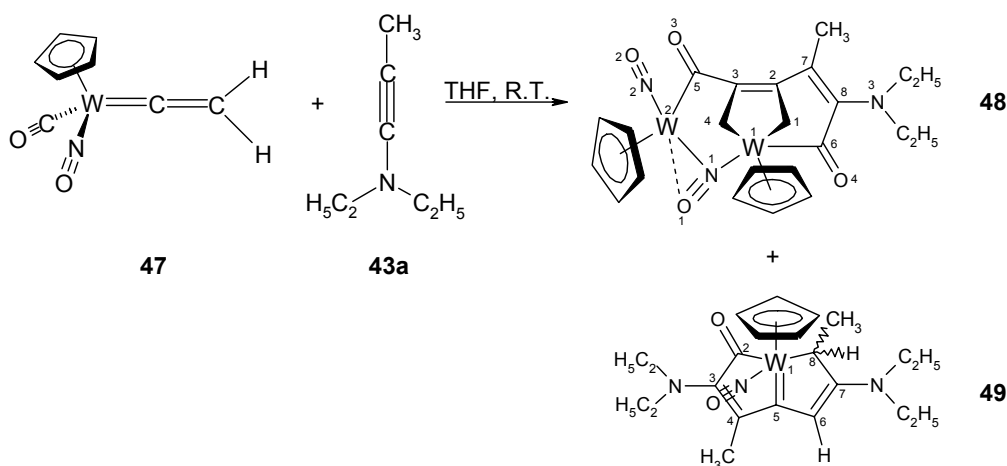


Abb. 42 Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplex **47** mit Inamin **43a**.

3.1 Charakterisierung des Komplexes **48**

Die Struktur von Komplex **48** wurde vollständig durch Elementaranalyse, ^1H , ^{13}C , DEPT, HMQC NMR-Spektroskopische Methoden und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Das IR-Spektrum von Komplex **48** zeigt Signale für die Valenzschwingungen der CO-Gruppen bei 1609 und 1595 cm^{-1} .

Für die diastereotope Protonen an C(4) (für Vereinfachung wurde die Nummerierung des ORTEP-Plot verwendet) findet man im ^1H NMR-Spektrum zwei Dubletts bei δ 3,04 und 1,85 ppm ($^2J = 3,20$ Hz) und für die diastereotropischen Protonen an C(1) zwei Dubletts bei δ 1,43 und 0,84 ppm ($^2J = 1,20$ Hz). Für die Methylen Protonen von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ findet man im ^1H NMR-Spektrum an Stelle eines Quartetts, ein Multiplett bei δ 2,95-2,82 ppm. Diese Tatsache lässt sich durch π -Wechselwirkung zwischen N(3) und C(8) erklären. Im ^{13}C NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Carbonyl-Kohlenstoffatome bei δ 258,6 und 248,0 ppm. Die Signale der vier Alken-Kohlenstoffatome liegen bei δ 174,1, 168,8, 157,1 und 129,1

ppm, was einer charakteristischen Verschiebung für Alken-Kohlenstoffatome entspricht.^[110] Die Signale für C(4) und C(1) erscheinen bei δ 47,5 und 45,9 ppm.

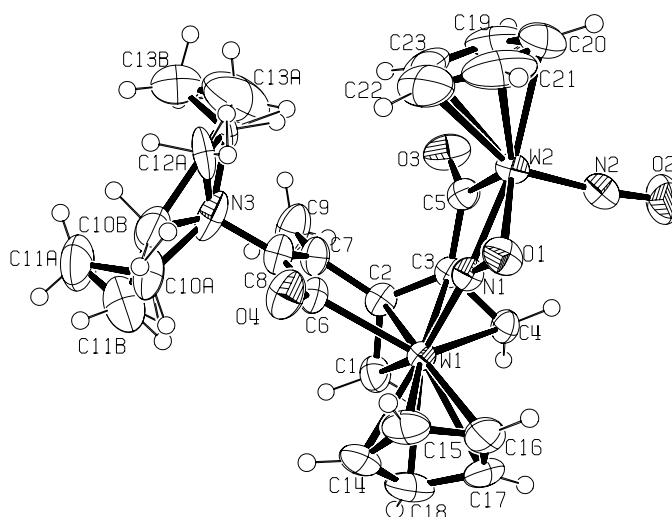
3.2 Röntgenstrukturanalyse von Komplex 48

Von Komplex 48 wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Um geeignete Kristalle zu erhalten, wurde eine Dichloromethanolösung von Verbindung 48 mit *n*-Pentan überschichtet und zwei Tage bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die Datensätze wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Abbildung 43 zeigt ein ORTEP-Plot der Struktur von Komplex 48. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 16. Einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Komplex 48 sind in Tabelle 22 angegeben.

Die Besonderheit von Komplex 48 ist die Verwendung eines Nitrosylliganden als Brücke zwischen zwei Wolframatomen. Wegen der Überbrückung sind die Bindungsabstände W(1)-N(1) 1,908(5) Å und N(1)-O(1) 1,338(6) Å wesentlich länger als die Bindungsabstände W(2)-N(2) 1,768(5) Å und N(2)-O(2) 1,220(6) Å für den unverbrückten Nitrosylliganden.

Der W(1)-C(1)-Bindungsabstand mit 2,293(7) Å und W(1)-C(4)-Bindungsabstand mit 2,255(6) Å sind im Bereich von W-C(sp³) Bindungsabständen.^[90] Die Bindungslängen C(7)-C(8) 1,319(9) Å, C(2)-C(7) 1,490(8) Å und C(2)-C(3) 1,423(8) Å beweisen das Vorhandensein eines Butadien Teils der Struktur des Komplexes 48.

Die planare Anordnung der Substituenten um N(3) bestätigt den sp² Charakter von N(3).



Tab. 22 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **48**.
(Standardabweichungen in Klammern)

Ausgewählte Bindungslängen			
W(1)-N(1)	1,908(5)	C(7)-C(8)	1,319(9)
W(1)-C(1)	2,293(7)	C(7)-C(2)	1,490(8)
W(1)-C(4)	2,255(6)	C(7)-C(9)	1,501(9)
W(1)-C(3)	2,271(5)	C(8)-N(3)	1,415(8)
W(1)-C(2)	2,307(6)	C(3)-C(5)	1,511(8)
W(1)-C(6)	2,238(5)	C(5)-O(3)	1,217(7)
N(1)-O(1)	1,338(6)	W(2)-N(2)	1,768(5)
C(2)-C(1)	1,412(9)	W(2)-N(1)	2,023(5)
C(2)-C(3)	1,423(8)	W(2)-O(1)	2,077(4)
C(3)-C(4)	1,445(7)	W(2)-C(5)	2,183(6)
C(6)-O(4)	1,215(7)	N(2)-O(2)	1,220(6)
C(8)-C(6)	1,508(8)		
Ausgewählte Bindungswinkel			
C(6)-W(1)-N(1)	84,4(2)	C(1)-C(2)-C(3)	116,8(5)
C(1)-W(1)-C(6)	85,9(3)	C(2)-C(3)-C(4)	114,1(5)
C(4)-W(1)-C(6)	127,7(2)	C(7)-C(8)-N(3)	122,6(6)
C(1)-W(1)-C(4)	71,3(3)	C(6)-C(8)-N(3)	122,1(6)
C(1)-W(1)-N(1)	137,8(2)	C(8)-C(6)-O(4)	121,1(5)
C(4)-W(1)-N(1)	82,8(2)	C(8)-N(3)-C(10A)	107,0(10)
O(1)-N(1)-W(1)	140,9(3)	C(8)-N(3)-C(10B)	127,5(10)
O(4)-C(6)-W(1)	118,7(4)	C(8)-N(3)-C(12A)	123,2(11)
C(2)-C(1)-W(1)	72,7(4)	C(8)-N(3)-C(12B)	109,1(8)
C(3)-C(4)-W(1)	72,0(3)	C(10A)-N(3)-C(12A)	107,9(14)
C(8)-C(6)-W(1)	120,1(4)	C(10B)-N(3)-C(12B)	105,4(15)
C(7)-C(8)-C(6)	115,3(5)	C(9)-C(7)-C(8)	127,7(6)
C(2)-C(7)-C(8)	116,1(5)	C(2)-C(7)-C(9)	115,8(6)
C(7)-C(2)-C(1)	118,7(5)	C(4)-C(3)-C(5)	122,0(5)

C(2)-C(3)-C(5)	123,6(5)	O(1)-W(2)-N(1)	38,1(2)
C(3)-C(5)-O(3)	115,9(6)	W(1)-N(1)-W(2)	145,2(3)
C(3)-C(5)-W(2)	116,9(4)	O(1)-W(2)-N(2)	99,8(2)
O(3)-C(5)-W(2)	127,2(5)	O(1)-W(2)-C(5)	115,4(2)
O(2)-N(2)-W(2)	173,6(5)	N(2)-W(2)-N(1)	101,3(2)
O(1)-N(1)-W(2)	73,2(3)	N(1)-W(2)-C(5)	77,3(2)
N(1)-O(1)-W(2)	68,8(3)	N(2)-W(2)-C(5)	89,3(2),

3.3 Charakterisierung von Komplex 49

Sowohl ^1H NMR-Spektroskopie als auch Masspektroskopie und Elementaranalyse bestätigen die Konstitution von Komplex 49 als eine 1:2 Addition von η^1 -Vinylidenkomplex 47 und Inamin 43a. Das IR-Spektrum von Komplex 49 enthält eine starke Carbonyl Absorption bei 1541 cm^{-1} . Die Struktur von Komplex 49 wurde mittels ^1H , ^{13}C , DEPT, HMQC (*one-bond* ^{13}C - ^1H Korrelation),^[91] und HMBC (*long-range* ^{13}C - ^1H Korrelation)^[92] NMR Spektroskopische Methoden ermittelt. Das ^1H NMR-Spektrum von Komplex 49 zeigt die Protonen der Methylgruppe an C(8) in Form eines Dubletts bei 1,54 ppm ($^3J = 4,4\text{ Hz}$), während die Protonen der Methylgruppe an C(4) in Form eines Singuletts bei 2,03 ppm erscheinen. Bedingt durch die Wechselwirkung der Amin Gruppen mit dem π -system, konnte eine Multiplikation der Signale für die Ethyl Protonen der Amin Gruppe beobachtet werden. Das Proton an C(6) erscheint bei 7,16 ppm mit entsprechenden Satelliten Signalen $^3J(^{183}\text{W}-^1\text{H}) = 6,0\text{ Hz}$. Das ^{13}C NMR-Spektrum von Komplex 49 zeigt Resonanz für das Carbonyl-Kohlenstoffatom bei $\delta\ 253,5\text{ ppm}$ mit $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 49,6\text{ Hz}$. Das Carben-Kohlenstoffatom C(5) erscheint bei $\delta\ 224,9\text{ ppm}$ mit $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 47,0\text{ Hz}$. Weitere wichtige Signale im ^{13}C NMR-Spektrum sind: C(6) bei 117,0 ppm, C(4) bei 143,7 ppm, C(7) bei $\delta\ 185,7\text{ ppm}$, C(3) bei 165,4 ppm und C(8) bei 38,9 ppm.

HMBC-Spektren bieten die Möglichkeit durch Beobachtung der Korrelation eines Kohlenstoffatoms mit durch zwei und drei Bindungen getrennten Wasserstoffatomen, die Reihenfolge von Atomen zu bestimmen.

Das HMBC-Spektrum von Komplex 49 zeigt eine Korrelation des ^1H NMR Signals bei 7,16 ppm zu ^{13}C NMR-Signalen bei 224,9 ppm C(5), 143,7 ppm C(4), 185,7 ppm C(7) und 38,9 ppm C(8). Abbildung 44 zeigt die HMQC und HMBC Spektren von Komplex 49. Tabelle 23 beinhaltet ausgewählte *one-bond* und *long-range* ^{13}C - ^1H Korrelationen, welche aus HMQC und HMBC Spektren ermittelt wurden.

Tab. 23 Ausgewählte *One bond* und *long-range* ^1H - ^{13}C Kopplung von Komplex 49.

H	<i>One bond</i> , ^1H - ^{13}C Kopplung	<i>long-range</i> , ^1H - ^{13}C Kopplung
H(6)	C(6)	C(4), C(5), C(7), C(8)
H(8)	C(8)	C(6), C(7)
CH_3 an C(4)	CH_3 an C(4)	C(3), C(4), C(5)
CH_3 an C(8)	CH_3 an C(8)	C(7), C(8)

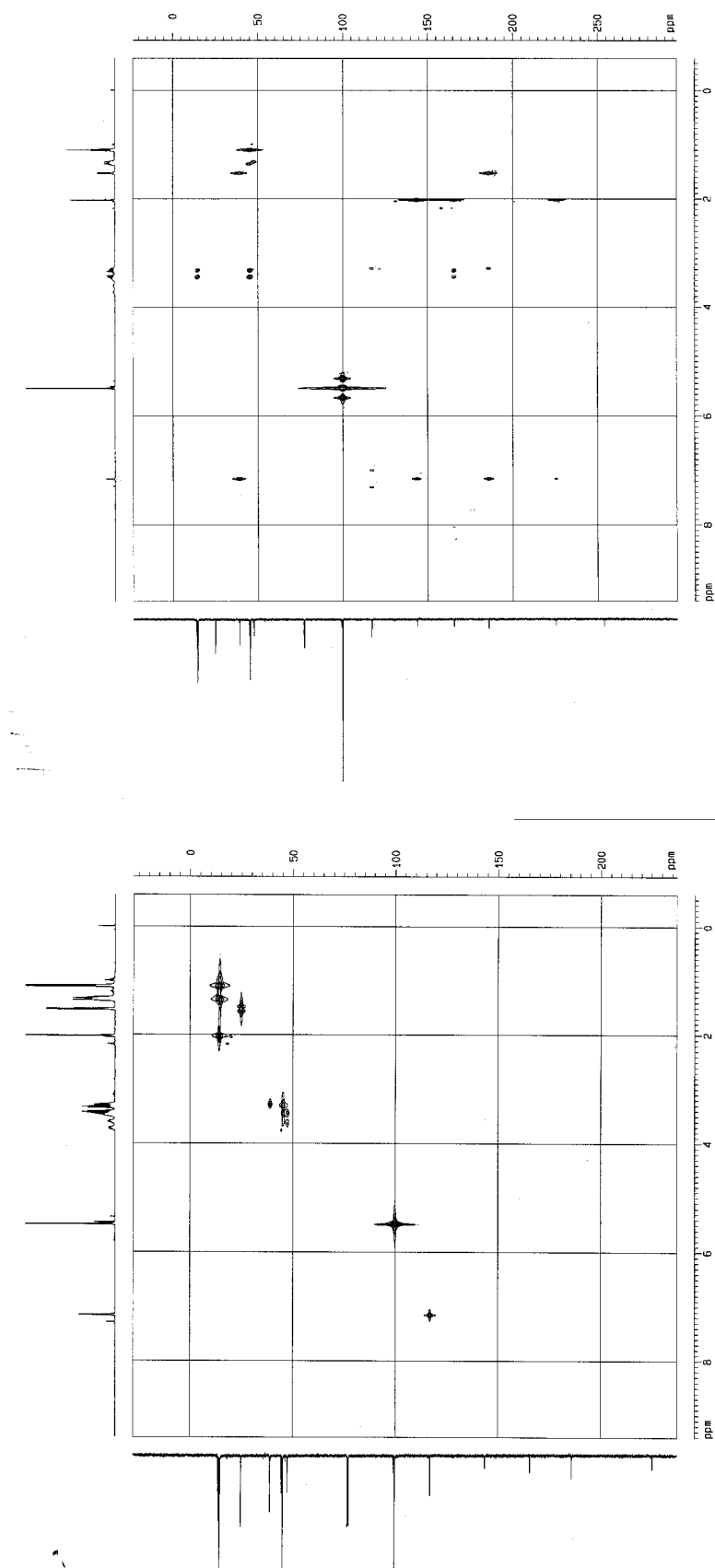


Abb. 44 HMQC und HMBC Spektren von Komplex 49.

4 Mechanismen der Bildung von 44a-b, 45a-b, 46a-b, 48 und 49

Die Umsetzung der η^1 -Vinylidenkomplexe **16**, **17** und **47** mit den Inaminen **43a-b** führte entgegen der Erwartung zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Im ersten Schritt der Reaktion erfolgt ein nucleophiler Angriff der Inamine **43a-b** am α -Kohlenstoffatom der η^1 -Vinylidenkomplexe **16**, **17** und **47**. Als Folge dieses Angriffs wird das Schlüssel-Zwischenprodukt **A** gebildet (Abb. 45). In der Literatur ist ein analoger Reaktionsweg für die Addition von Inaminen zu Allenylidenkomplexen des Chrms beschrieben.^[70c] Die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Substituenten R^1 bestimmen dabei die chemische Reaktivität dieses zwitterionischen Zwischenproduktes.

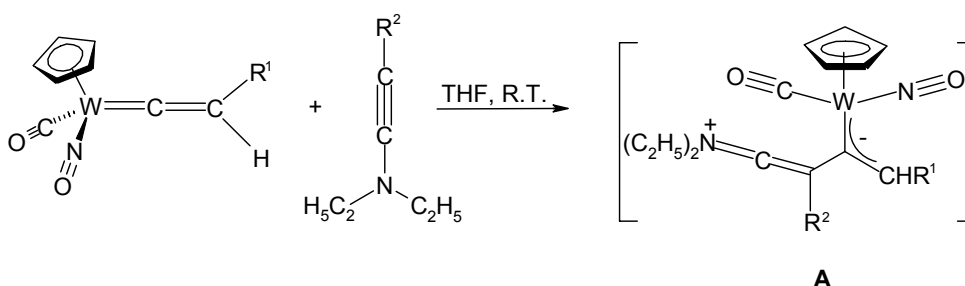


Abb. 45 Erster Reaktionsschritt der Umsetzung von Inaminen mit η^1 -Vinylidenkomplexen.

Die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl Gruppe [$R^1 = C(CH_3)_3$] führt zu einem Angriff von Wolfram am C_α der Iminium Gruppe und bildet das Metallacyclobuten-Derivat **B** (Weg **a** in Abb. 46). Durch anschließende Ringöffnung kommt es zur Bildung der Aminocarbenkomplexe **46a** und **46b**. Bei Verwendung einer Phenyl-Gruppe als R^1 wird die Elektronendichteverteilung im Zwischenprodukt **A** so beeinflusst, dass der Angriff von C_β an C_α der Iminium Gruppe erleichtert wird und sich der Cyclobutenylidenkomplexes **C** bildet (Weg **b** in Abb. 46). Ein anschließender 1,3-H-Shift führt zu den Cyclobutenylidenkomplexen **44a-b** und **45a-b**.

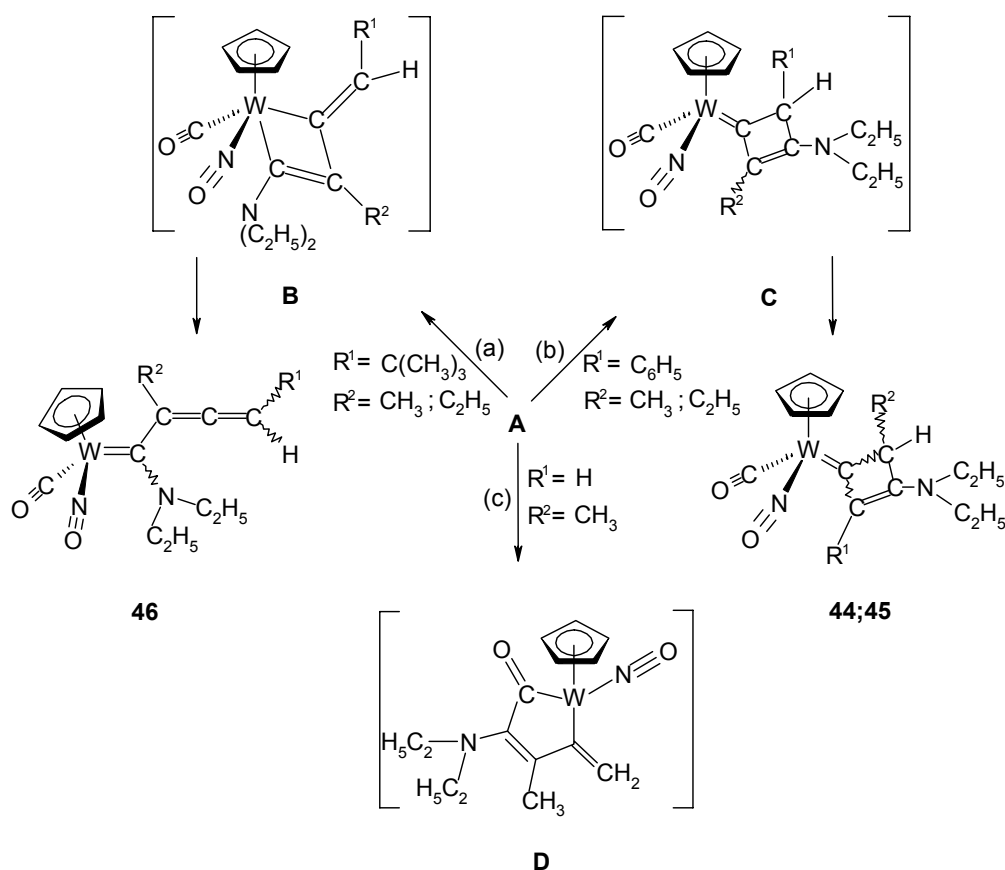


Abb. 46 Vorgeschlagene Mechanismen für die Reaktionen der η^1 -Vinylidenkomplexe **16**, **17** und **47** mit den Inaminen **43a-b**.

Das aus der Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplex **47** mit Inamin **43a**, gebildete Zwischenprodukt **A** zeigt einen dritten Reaktionsweg. In diesem Fall greift das Carbonyl-Kohlenstoffatom von Zwischenprodukt **A** am C_α der Iminium Gruppe an und führt zu einem elektronisch ungesättigten und daher reaktiven cyclischen Acylkomplex **D**. Dieses Zwischenprodukt reagiert entweder mit η^1 -Vinylidenkomplex **47** oder mit Inamin **43a**, welche sich beide in der Reaktionslösung befinden (Abb. 47). Die Reaktion des nucleophilen C_β von η^1 -Vinylidenkomplex **47** mit dem ungesättigten Metall Zentrum von **D** führt zum Carbin Zwischenprodukt **E**. Eine Reihe von Bindungsbildungen und Bindungsbrüchen (Abb. 47, **E-F-G**) führt zu Komplex **48**. Alternativ zu diesem Verlauf, führt die Reaktion des Zwischenproduktes **D** mit dem nucleophilen Inamin **43a** über die Stufen **H-I** in der Abbildung 47 zum bicyclischen Carbenkomplex **49**.

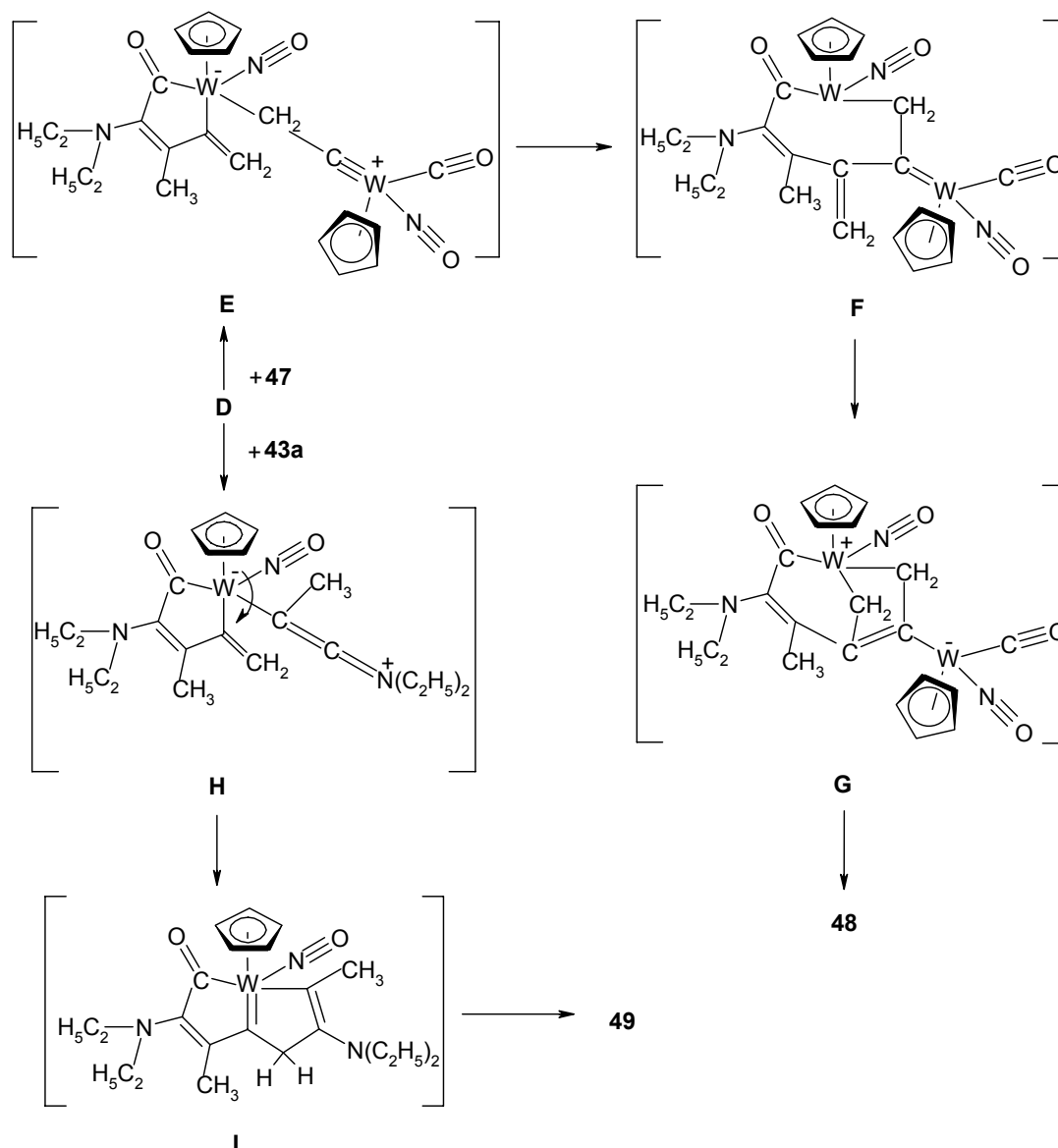


Abb. 47 Vorgeschlagene Mechanismen für die Entstehung der Komplexe **48** und **49**.

Zur Bestätigung der vorgeschlagenen Mechanismen wurden folgende Experimenten durchgeführt:

Durch langsame Zugabe von Inamin **43a** innerhalb von 4 Stunden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von η^1 -Vinylidenkomplex **47** in THF wurde Verbindung **48** als einziges Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 45% erhalten. Im ^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt wurden keine entsprechenden Signale des konkurrierenden Komplexes **49** gefunden. Die Addition von Komplex **47** zu einer Lösung von Inamin **43a** in THF führte dagegen nur zu Komplex **49** in einer Ausbeute von 41%. Auch hier konnten im ^1H NMR-Spektrum des Rohproduktes keine entsprechenden Signale des konkurrierenden Komplexes **48** beobachtet werden.

5 Zusammenfassung

Mit der Zielsetzung „Chiral-at-Metall“ Komplexe mit NLO Eigenschaften herzustellen, wurden die Reaktionen der Inamine **43a** und **43b** mit den η^1 -Vinylidenkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**17**), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**16**), H (**47**)] untersucht.

Es wurde gezeigt, dass das Produkt der Reaktion durch den Substituenten R an C_β des η^1 -Vinylidenkomplexes bestimmt wird. Die Mechanismen der Umsetzungen wurden untersucht. Die Reaktionen von **43a** und **43b** mit Komplex **17** führten zu den erwarteten Metallacyclobutenylidenkomplexen **44a-b** und **45a-b**, wo hingegen die Reaktionen der Inamine **43a-b** mit Komplex **16** zu den Aminocarbenkomplexen **46a** und **46b** führten. Das Inamin **43a** bildete mit Komplex **47** den binuclearen Komplex **48** und den bicyclischen Carbenkomplex **49** (Abb. 48). Die Verbindungen **44a**, **46a** und **48** konnten zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

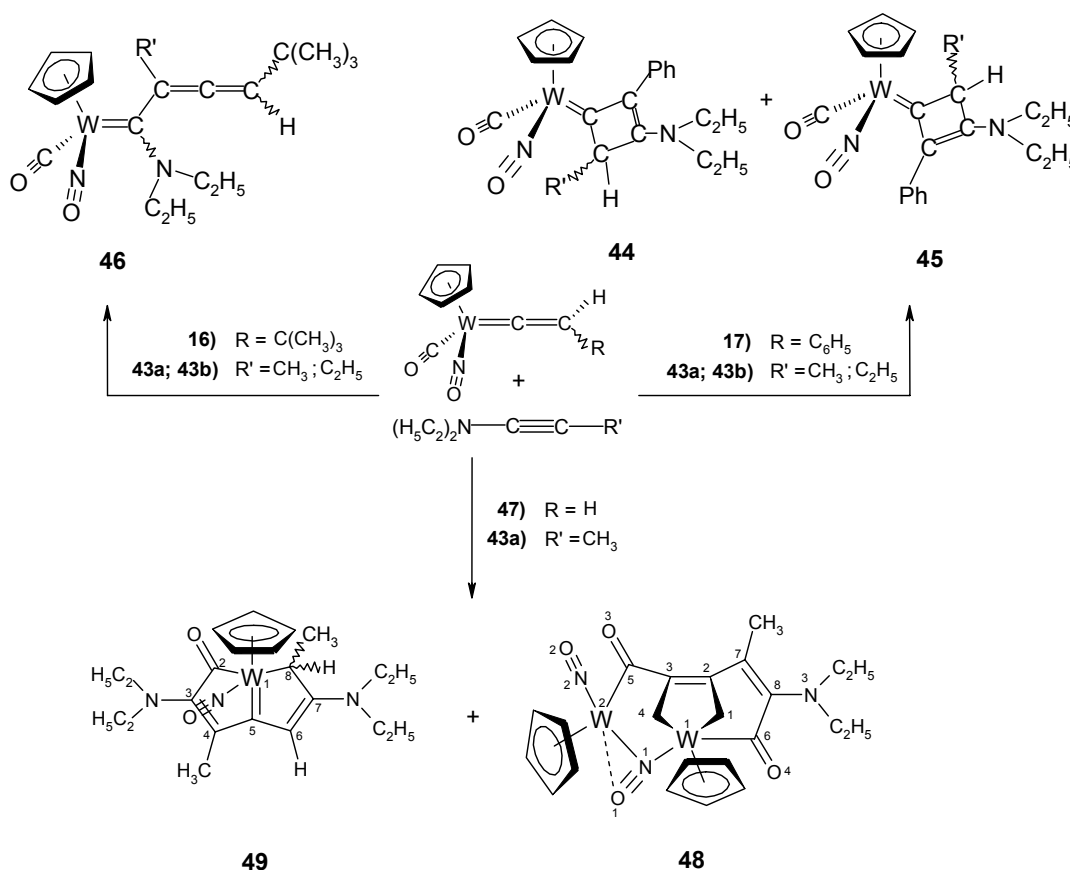


Abb. 48 Umsetzung von η^1 -Vinylidenkomplexen **16**, **17** und **47** mit Inaminen **43a-b**.

Die Komplexe **44a-b** und **45a-b** enthalten starke Elektronenschiebende und Elektronenziehende Gruppen, welche über ein konjugierte π -System des Cyclobutenyliden

Ringes in Verbindung stehen. Bedingt durch diesen Effekt konnte bei Verbindung **44a** die erste Hyperpolarisierbarkeit $\beta = 105 \times 10^{-30}$ esu durch *hyper-Rayleigh scattering* Methode ($\lambda = 1500$ nm) gemessen werden.

Dieser Teil der Arbeit wurde in *Organometallics* **2004**, 23, 4902-4909 veröffentlicht.

D Reaktion von Enaminen mit Wolfram- η^1 -Vinylidenkomplexen (η^5 -Cp)(NO)(CO)W=C=C(H)R

1 Allgemeiner Überblick über die Reaktionen von Acetylenen mit Iminium-Ionen

Bereits in den dreißiger Jahren berichtete Mannich erstmals über die Umsetzung terminaler Acetylene mit Formaldehyd und sekundären Aminen,^[93] die über die Stufe intermediärer Iminium-Ionen zu Propargylaminen führte (Abb. 49).

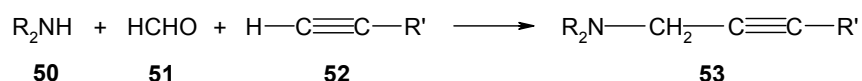


Abb. 49 Synthese von Propargylaminen aus einem sekundären Amin, Formaldehyd und einem terminalen Acetylen.

Später stellte man fest, dass diese Reaktionen häufig durch den Zusatz von Kupfer-Salzen erleichtert werden.^[94] Im Gegensatz zu terminalen Acetylenen sind Dialkyl-substituierte Acetylene nicht genügend nucleophil um mit einfachen Iminium-Ionen zu reagieren. Dialkyl-substituierte Derivate werden in intramolekularen Reaktionen nur dann von *in situ* gebildeten Iminium-Ionen angegriffen, wenn z.B. externe Nucleophile wie Γ^- unterstützend in die Reaktion eingreifen,^[95] oder das Iminium-Ion aktiviert wird. Ein Beispiel für ein aktiviertes Iminium-Ion ist das N-Acyliminium-Ion. Seine Reaktionen mit Dialkyl-substituierten Alkinen sind mehrmals für Synthesen verschiedener Heterocyclen verwendet worden.^[96] Allgemeine Diskussionen gehen davon aus, dass im ersten Reaktionsschritt eine Vinylkation als Zwischenprodukt gebildet wird,^[96g] welches im Verlauf der Reaktion entweder vom Lösungsmittel, einem vorhandenen Anion^[96e,f] oder durch eine intramolekulare Reaktion mit einem nucleophilen Teil des Moleküls abgefangen wird.^[96a,b,d,g]

Eine interessante, vor kurzem beschriebene Reaktion ist die Umsetzung von internen Alkinen mit Iminium-Ionen in vollständiger Abwesenheit von Nucleophilen. Dabei reagieren Iminium-hexachloroantimonate oder Pentachlorostannate **54** mit den Alkinen **55** in Dichlormethan zu N-Alkyl-N-allylalkyliden-ammonium-Salzen **56** in hohen Ausbeuten (Abb. 50).^[96b,d] Diese Reaktion ist ähnlich einer En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf und ist denkbar entweder als eine mehrstufige oder eine konzertierte Reaktion, welche in folgender

Abbildung gezeigt werden. Der Schlüsselschritt dieser Reaktion ist ein Hydrid-Shift, bei dem ein H^- als internes nucleophil vom α -Kohlenstoffatom des Iminium-Ions zum Vinylkation wandert.^[96b,d]

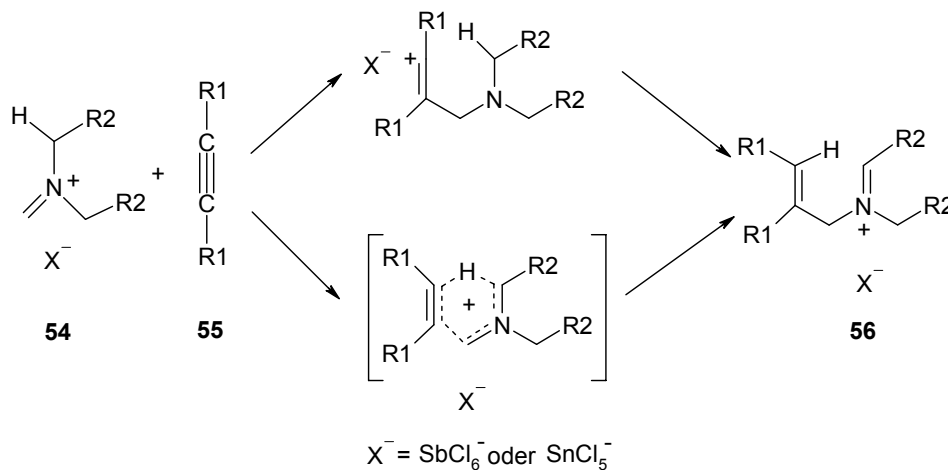


Abb. 50 Synthese von N-Alkyl-N-allylalkylidenammonium-Salzen **56** aus internen Acetylenen **55** und Iminium-Ionen **54**.

Die Wolframacetylid Komplexe $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W-C}\equiv\text{C-R}]\text{Li}$ sind elektronenreiche Acetylen Derivate und gehen vielfältige Reaktionen ein. Reaktionen dieser Anionen mit harten Elektrophilen führen zu η^1 -Vinylidenkomplexen,^[97] während weiche Elektrophile wie Allyliodid, 1,2-Diiodethan oder Iodessigsäureethylester greifen am Wolframzentrum an.^[98]

Um den Mechanismus der Reaktion von Iminium-Ionen mit internen Alkinen zu studieren, wurden in diesem Teil der vorliegenden Arbeit die Mannich Reaktionen von anionischen η^1 -Acetylidkomplexen $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W-C}\equiv\text{C-R}]$ ($R = \text{H, Ph, C}(\text{CH}_3)_3$)Li untersucht.

Da das β -Wasserstoffatom der η^1 -Vinylidenkomplexe $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}]$ eine relativ acides Wasserstoffatom ist (s. Teil B.1 und B.3) und Enamine Basen sind, wurden die Acetylidkomplexe $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W-C}\equiv\text{C-R}]^-$ und die Iminium-Ionen *in situ* durch Umsetzung von η^1 -Vinylidenkomplexen $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}]$ mit Enaminen hergestellt. Alternativ dazu erfolgte die Darstellung der Acetylidkomplexe $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W-C}\equiv\text{C-R}]\text{Li}$ durch Deprotonieren von η^1 -Vinylidenkomplexen $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}]$ mit *n*-Butyllithium. Im folgenden Teil werden die Reaktionen des η^1 -Vinylidenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) mit den Enaminen **57a-e** und die Reaktionen der Acetylidkomplexe $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W-C}\equiv\text{C-R}]$, $R = \text{H, Ph, C}(\text{CH}_3)_3$ Li (**65**, **12**, **13**) mit den Iminium-Ionen **66a-d** beschrieben.

2 Reaktion von $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) mit Enaminen **57a-e**

Der Lösung von Komplex **47** in THF wurden bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde 1 äquivalent Enamin **57a-d**, gelöst in THF, zugefügt. Die Reaktionen verliefen schnell und waren bald abgeschlossen. Die Entfernung von THF unter Vakuum führte zu rotbraunen zähflüssigen Rohprodukten, welchen an Kieselgel mit *n*-Pentan / Diethylether (10:1) chromatographiert wurden. Aus *n*-Pentan konnten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ orange Kristalle der Vinylcarbenkomplexe **58a-d** in Ausbeuten von 50-60% erhalten werden, die mehrere Monate unzersetzt bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden können (Abb. 51).

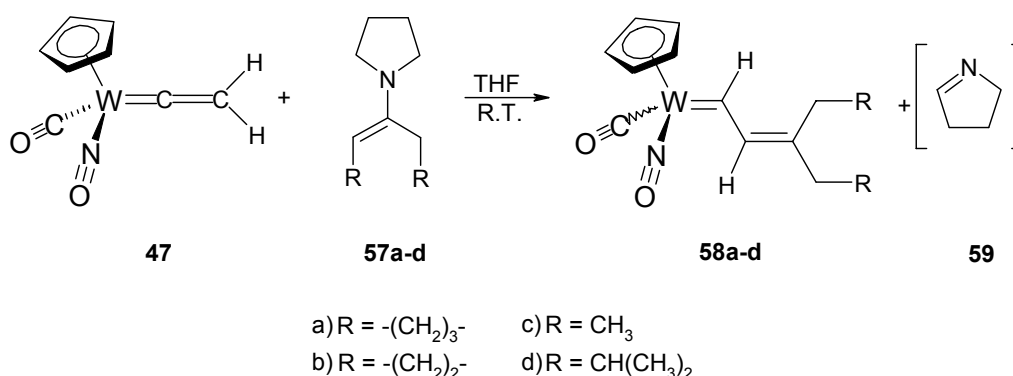


Abb. 51 Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplex **47** mit Enaminen **57a-d**.

Das cyclische Imin „1-Pyrrolin“ (**59**) steht im Gleichgewicht mit Triazin **60** (Abb. 52) und wurde zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt.^[99]

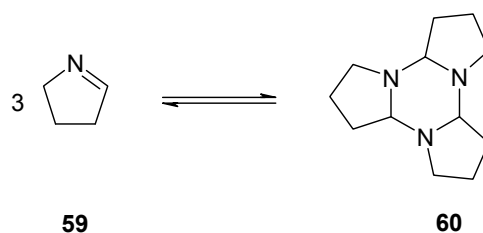


Abb. 52 1-Pyrrolin im Gleichgewicht mit Triazin.

Im Gegensatz zu den Enaminen **57a-d** verläuft die Reaktion von Enamin **57e** mit η^1 -Vinylidenkomplex **47** langsam. Daher wurde eine Lösung von 1,5 mmol η^1 -Vinylidenkomplex **47** in 15 mL THF mit einem Überschuss von Enamin **57e** (6 mmol) umgesetzt. Der Reaktionsfortgang wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur war die Reaktion abgeschlossen. Entfernen von THF im Vakuum und

Chromatographie an Kieselgel des Rohproduktes mit *n*-Pentan / Diethylether (1:0 bis 7:3) führte zu Vinylcarbenkomplex **58e** in einer Ausbeute von 37% in Form roter Kristalle sowie Komplex **61** in einer Ausbeute von 12% als orange Kristalle (Abb. 53). Verbindung **58e** ist stabil und kann mehrere Monate bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden. Verbindung **61** ist dagegen instabil und zersetzt sich im Verlauf wenige Tage.

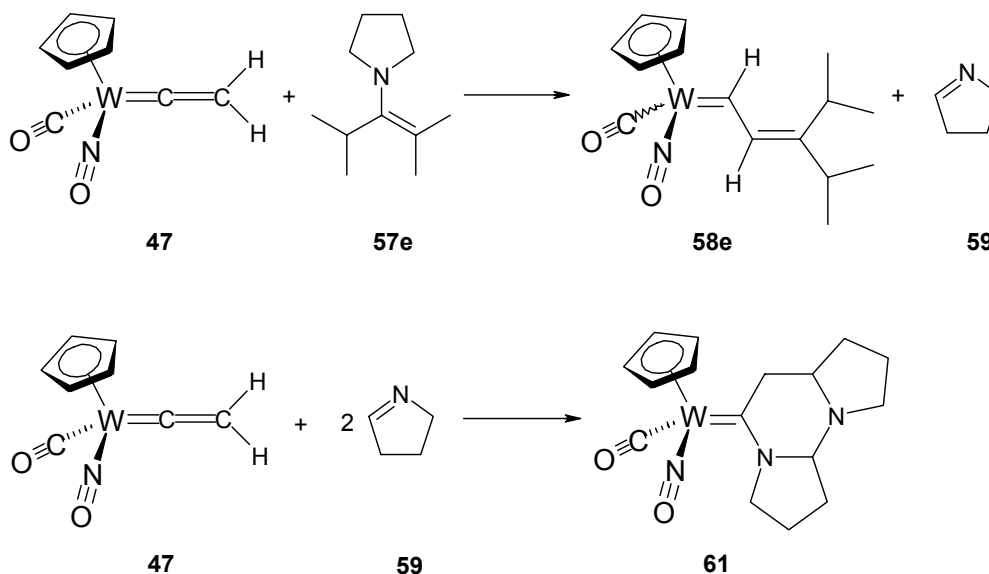


Abb. 53 Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplex **47** mit Enamin **57e**.

2.1 Charakterisierung der Vinylcarbenkomplexe **58a-e**

Elementaranalysen und spektroskopische Daten der Verbindungen **58a-e** sind in Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen. Sämtliche IR-Spektren der Verbindungen **58a-e** zeigen charakteristische Absorptionen der Carbonylliganden im Bereich von $1965\text{--}1989\text{ cm}^{-1}$ sowie der Nitrosylliganden zwischen $1561\text{--}1596\text{ cm}^{-1}$.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Analysen ergaben für die Komplexe **58a-e** die erwarteten Resonanzen im Bereich von $\delta\ 13,58\text{--}15,12\text{ ppm}$ für das Proton am α -Kohlenstoffatom, bzw. zwischen $\delta\ 7,12\text{--}8,18\text{ ppm}$ für das Proton am β -Kohlenstoffatom.^[100] Die Größe der Kopplungskonstanten $^3J(\text{H}_\alpha\text{--H}_\beta)$ entsprechen einer *s-trans* Konfiguration aller Komplexe **58a-e** (s. Tabelle 24). Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Komplexe **58a-e** findet man Signale zwischen $\delta\ 274,2\text{--}276,3\text{ ppm}$, welche im typischen Resonanzbereich für Carben-Kohlenstoffatome ähnlicher Verbindungen liegen.^[100] Weitere Signale bei höherem Feld wurde den verbliebenen Kohlenstoffatomen zugeordnet (z.B. $\delta\ 141,0\text{--}147,3\text{ ppm}$ (C_β); $\delta\ 152,3\text{--}154,9\text{ ppm}$ (C_γ)).

Tab. 24 Ausgewählte NMR Daten für Vinylcarbenkomplexe **58a-e**, **64** und **67a-d**.^a

Komplex	Stereoisomeren-Verhältnis	δH_α ppm	δH_β ppm	$J(H_\alpha-H_\beta)$ Hz	δC_α ppm
58a	1:8	15,03; 14,20	8,04; 7,21	14,7; 13,2	274,2
58b	1:7	14,70; 13,78	8,18; 7,35	14,8; 13,2	276,3
58c	1:7	14,93; 14,10	7,98; 7,14	14,7; 13,1	275,2
58d	1:30	14,95; 14,07	8,04; 7,26	12,0; 13,1	275,5
58e	1:15	15,12; 14,29	8,11; 7,28	12,0; 13,2	274,5
64	1:10	14,65; 13,82	—	—	276,2
67a	1:8	15,47; 14,38	—	—	273,7; 273,4
67b	1:15	14,91; 14,07	8,08; 7,26	12,0; 12,0	274,9
67c	1:23	14,51; 13,72	8,03; 7,25	12,3; 12,2	283,5
67d	1:10	14,60; 13,72	8,01; 7,20	12,3; 12,3	283,1

^a Alle Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen.

2.2 Röntgenstrukturanalyse des Vinylcarbenkomplexes **58a**

Eine Lösung von Verbindung **58a** in Dichloromethan wurde mit *n*-Pentan überschichtet und zwei Tage bei -18°C gelagert. Von den gewonnenen Kristallen wurde bei Raumtemperatur eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abbildung 54 zeigt einen ORTEP-Plot der erhaltenen Struktur von Komplex **58a**. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 25. Ausgewählte Bindungslänge und -winkel sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Die Strukturermittlung des Komplexes **58a** ergab, dass die Verbindung in drei kristallographisch unabhängigen Einheiten in einer Elementarzelle, kristallisiert. Einheit **I** und **II** sind Stereoisomeren von **58a**, Einheit **III** wurde bei Annahme von Split-Lagen für vier Kohlenstoffatome des Cyclohexylidenringes im Wahrscheinlichkeitsverhältnis von 0,5:0,5 verfeinert.

Die W-C α Bindungsabstände mit 1,971(10) Å in **I**, 1,981(9) Å in **II** und 1,988(9) Å in **III** des Komplexes **58a** liegen in dem für Vinylcarbenkomplexe typischen Bereich.^[123b] Die Röntgenstrukturanalyse beweist die angenommene *s-trans* Konfiguration des W=C–C=C Einheit. Der Winkel zwischen den gebildeten Ebenen durch die Atome W, C α , C β und C α , C β , C γ , ist 176° in der Einheit **I** und 173° in **II**. In Übereinstimmung zu diesen Winkeln stehen die

großen Kopplungskonstanten $^3J(\text{H}_\alpha\text{-H}_\beta)$ im zugehörigen ^1H NMR-Spektrum (14,7 und 13,2 Hz, für beide Stereoisomeren). Die Bindungsabstände $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$ mit 1,369(14) Å in Einheit **I** und 1,362(12) Å in Einheit **II** liegen im typischen Bereich für Doppelbindung.

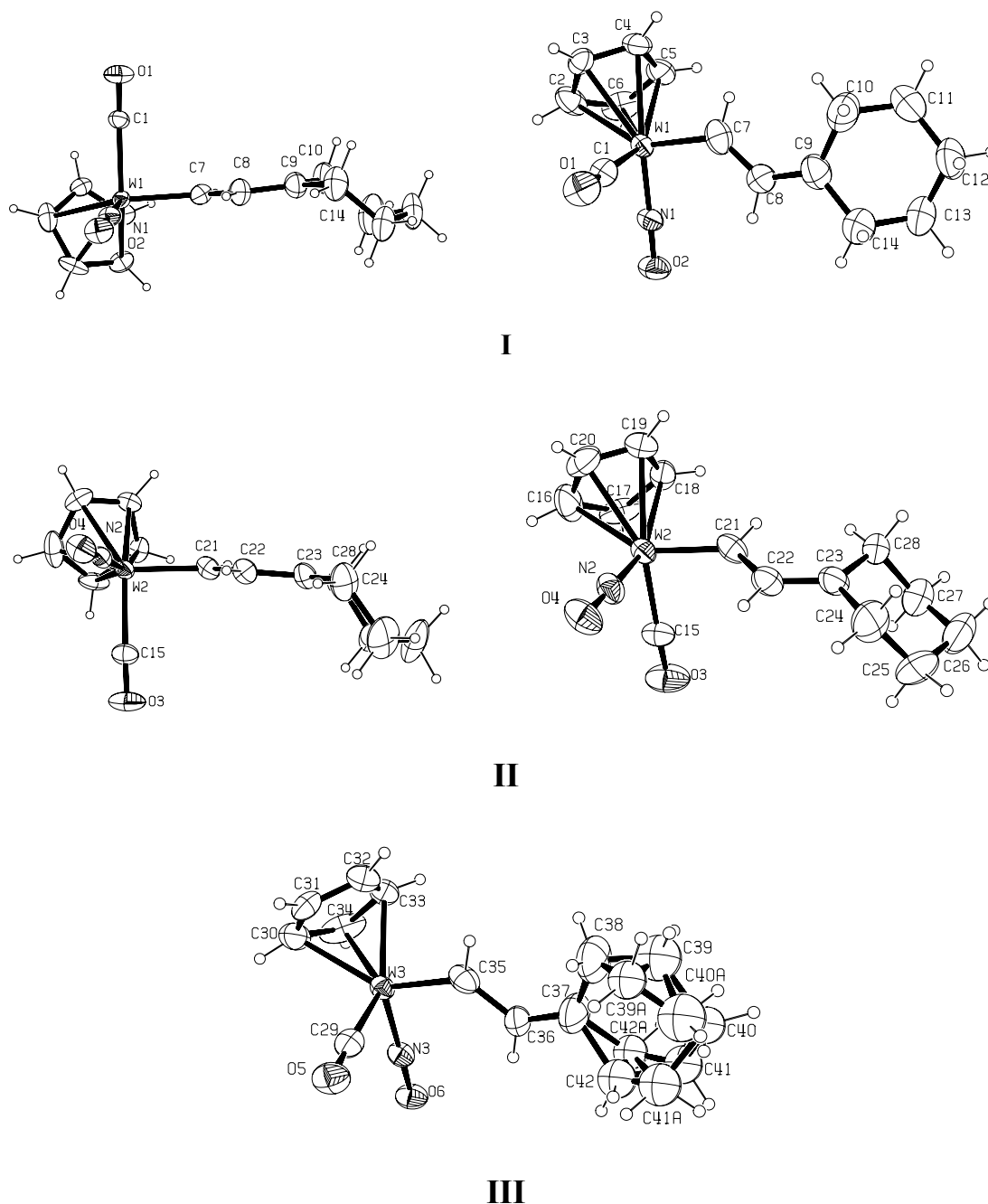


Abb. 54 Molekülstruktur von Komplex **58a** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30%).

Tab. 25 Röntgen Struktur Daten von Komplexen **58a** und **61**.

	58a	61
Summenformel	C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ W	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ W
Molmasse	415,13	471,20
Farbe	rot, transparent	orange, transparent
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>p</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>p</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstant	<i>a</i> = 12,730(1) Å, α = 90° <i>b</i> = 10,603(2) Å, β = 104,99(1)° <i>c</i> = 33,316(3) Å, γ = 90°	<i>a</i> = 12,399(2) Å, α = 90° <i>b</i> = 10,713(1) Å, β = 125,66(2)° <i>c</i> = 15,183(2) Å, γ = 90°
Zellvolumen / Å ³	4344,00	1638,54
Zahl der Formeleinheiten	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 4
Dichte (berechnet) /g.cm ⁻³	1,904	1,910
Absorptionskoeffizient/cm ⁻¹	79,7	70,6
Diffraktometer	Image Plate Diffraktometer system (STOE)	
Verwend. Röntgenstrahlung	Mo K α	
Monochromator	Graphite	
2 θ range /deg	3,05° ≤ 2 θ ≤ 50,20° -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	3,81° ≤ 2 θ ≤ 56,30° -16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	26054	14405
Zahl der unabhängigen Reflexe	7501	3902
<i>R</i> _{int}	0,0739	0,0304
Zahl der unabhängigen Reflexe mit <i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)	4414	3112
Temperatur /K	293	293
Korrekturen	Lorenz- und Polarisationskoeffizienten	
Strukturberechnung und	W-Positionsparameter mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELX-97), ^a Verfeinerung der restlichen Atome aus Differenz-Fouriersynthese (SHELX-97), ^b Verfeinerung mit voller Matrix, Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome der Komplexe 58a und 61 ; Die H-Positionen durch „riding“ Model; Atomformfaktoren aus Literatur. ^c	

Tab. 25 (Fortsetzung)

Zahl der verfeinerten Parameter	483	213
wR2	0,084	0,056
R1	0,069	0,035
R1 [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	0,033	0,023
Max and Min in $\Delta\sigma$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,86, -0,87	0,61, -0,75

^a Herrendorf, W. *HABITUS*, Program for numerical absorption correction; Universität Giessen, 1996 ^b Sheldrick, G. M. SHELXS-97, program for the Solution of Crystal Structures; Universität Göttingen, 1997. ^c Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement; Universität Göttingen, 1997. ^d *International Tables for Crystallography*; Wilson, A. J. C., Ed.; Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, 1992; Vol. C.

Tab. 26 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von Komplex **58a**. (Standardabweichungen in Klammern)

Einheit I	Einheit II	Einheit III
Ausgewählte Bindungslängen		
W(1)-C(1) 2,018(11)	W(2)-C(15) 2,018(12)	W(3)-C(23) 1,993(12)
W(1)-N(1) 1,785(8)	W(2)-N(2) 1,772(10)	W(3)-N(3) 1,794(8)
W(1)-C(7) 1,976(9)	W(2)-C(21) 1,981(9)	W(3)-C(35) 1,988(9)
C(7)-C(8) 1,376(14)	C(21)-C(22) 1,440(12)	C(35)-C(36) 1,427(13)
C(8)-C(9) 1,356(13)	C(22)-C(23) 1,362(12)	C(36)-C(37) 1,334(12)
Ausgewählte Bindungswinkel		
C(1)-W(1)-N(1) 89,1(4)	C(15)-W(2)-N(2) 88,3(4)	C(29)-W(3)-N(3) 89,1(3)
C(1)-W(1)-C(7) 87,3(4)	C(15)-W(2)-C(21) 88,9(4)	C(29)-W(3)-C(35) 88,4(4)
N(1)-W(1)-C(7) 97,4(5)	N(2)-W(2)-C(21) 97,9(4)	N(3)-W(3)-C(35) 97,5(4)
W(1)-C(7)-C(8) 132,1(9)	W(2)-C(21)-C(22) 130,6(6)	W(3)-C(35)-C(36) 130,5(7)
C(7)-C(8)-C(9) 130,4(11)	C(21)-C(22)-C(23) 125,3(9)	C(35)-C(36)-C(37) 127,2(11)

2.3 Charakterisierung des Komplexes 61

Elementaranalyse und spektroskopische Daten bestätigen die vorgeschlagene Struktur für Komplex **61**. Das IR-Spektrum von Komplex **61** enthält eine starke Carbonylabsorption bei 1899 cm^{-1} und eine starke Nitrosylabsorption bei 1560 cm^{-1} . Dieser Absorptionen sind im Bereich von CO- und NO- Absorptionen ähnlicher Aminocarbenkomplexe.^[86,101]

In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur zeigt das ^{13}C NMR-Spektrum von **61** ein Signal bei $\delta\ 251,0\text{ ppm}$, welches im charakteristischen Bereich von α -Kohlenstoffatomen von Aminocarbenkomplexen liegt.^[86,101]

2.4 Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 61

Von Komplex **61** wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Um geeignete Kristalle zu erhalten, wurde eine Dichlormethanolösung von **61** mit *n*-Pentan überschichtet und eine Woche bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Tiefkühlschrank gelagert. Die Datensätze wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Abbildung 55 zeigt einen ORTEP-Plot der Struktur von Komplex **61**. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 25. Die Tabelle 27 beinhaltet ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **61**.

Bemerkenswert an dieser Struktur sind die Bindungswinkel an C(7) [C(10)-C(7)-W, $121,6(2)^{\circ}$; N(2)-C(7)-W, $129,5(2)^{\circ}$; C(10)-C(7)-N(2), $109,0(3)^{\circ}$; Winkelsumme: 360°] und der W-C(7) Bindungsabstand von $2,102(4)\text{ \AA}$, welche den Charakter eines Aminocarbens an Komplex **61** zeigen.^[110,124] Die Winkelsumme um N(2) beträgt $360,0^{\circ}$ und der C(7)-N(2) Bindungsabstand $1,325(4)\text{ \AA}$. Beides reflektiert sp^2 -Charakter an N(2) und daher beachtliche π -Wechselwirkung zwischen N(2) und C(7).

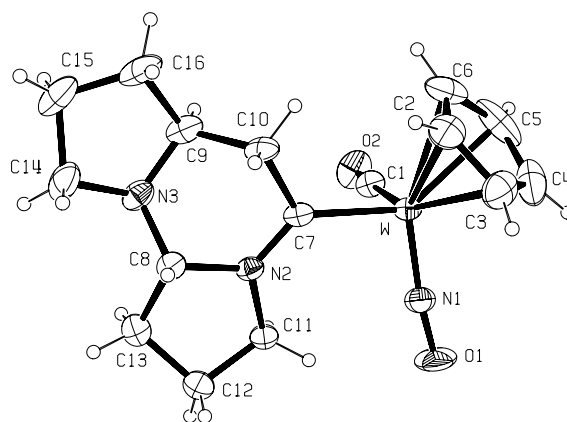


Abb. 55 Molekülstruktur von Komplex **61** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30%).

Tab. 27 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **61**.
(Standardabweichungen in Klammern)

Ausgewählte Bindungslängen			
W-N(1)	1,780(3)	W-C(2)	2,365(4)
W-C(1)	1,953(4)	C(7)-N(2)	1,325(5)
W-C(7)	2,102(4)	C(7)-C(10)	1,520(4)
W-C(5)	2,317(6)	N(2)-C(8)	1,480(5)
W-C(4)	2,333(6)	C(8)-N(3)	1,444(5)
W-C(6)	2,357(5)	N(3)-C(9)	1,453(5)
W-C(3)	2,363(5)	C(9)-C(10)	1,559(6)
Ausgewählte Bindungswinkel			
N(1)-W-C(1)	92,24(18)	C(7)-N(2)-C(8)	123,6(3)
N(1)-W-C(7)	100,15(15)	C(11)-N(2)-C(8)	110,7(3)
C(1)-W-C(7)	89,89(16)	N(3)-C(8)-N(2)	111,4(3)
C(7)-W-C(2)	90,80(17)	C(8)-N(3)-C(9)	115,6(3)
N(2)-C(7)-C(10)	109,0(3)	C(9)-N(3)-C(14)	107,4(3)
N(2)-C(7)-W	129,5(3)	N(3)-C(9)-C(10)	111,08(18)
C(10)-C(7)-W	121,6(2)	C(7)-C(10)-C(9)	112,41(19)
C(7)-N(2)-C(11)	125,7(3)		

3 Mechanistische Untersuchungen

Für die Entstehung der Komplexe **58a-e** und **61** werden die in Abbildung 56 gezeigten Mechanismen vorgeschlagen. Die in Teil B.3 beschriebenen H/D-Austausch-Experimente sowie die Umlagerung von η^1 -Vinylidenkomplex **14** zu **39** in Ethanol weisen darauf hin, dass die β -Wasserstoffatome in den η^1 -Vinylidenkomplexen relativ acide sind. Also führt die Reaktion der Enamine **57a-e** mit η^1 -Vinylidenkomplex **47** zu Aggregaten von Acetylidkomplex-Iminium-Ionen **62a-e** als Zwischenprodukte. Der nucleophile Angriff von

C_β des Acetylidkomplexes an Iminium-Ionen bildet die η^1 -Vinylidenkomplexe **63a-e**.^[102] Diese reagieren über eine retro-En-Reaktion zu den Vinylcarbenkomplexen **58a-e**.^[103]

Im Fall des Enamins **57e** verläuft die oben dargestellte Reaktion wegen seiner geringeren Basizität im Vergleich zu **57a-d** langsam, so dass in einer Konkurrenzreaktion zwei Äquivalente des bereits gebildeten 1-Pyrrolin reagieren mit η^1 -Vinylidenkomplex **47** zum tricyclischen Aminocarben **61** (Abb. 56).

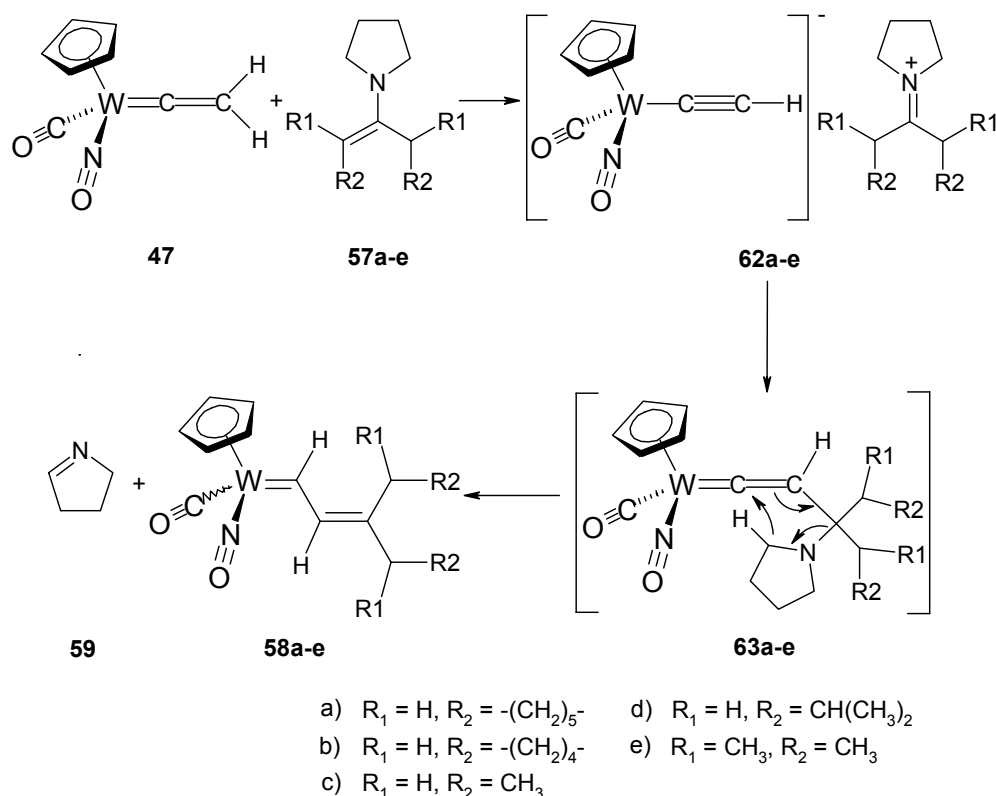


Abb. 56 Vorgeschlagene Mechanismen für die Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplex **47** mit Enaminen **57a-e**.

Dieser vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung der Vinylcarbenkomplexe **58a-e** wird durch die nachfolgenden Untersuchungen (Abschnitt 3.1-3.3) unterstützt.

3.1 Umsetzung von η^1 -Vinylidenkomplex **47-d₂** mit Enamin **57b**

Die Umsetzung von η^1 -Vinylidenkomplex **47-d₂** mit Enamin **57b** führte zu Vinylcarbenkomplex **64** (Abb. 57). Die Struktur von Komplex **64** wurde vollständig mit Elementaranalyse und spektroskopischen Methoden aufgeklärt. IR- und ^{13}C NMR-Spektren sind analog zu den entsprechenden Spektren von Komplex **58b**. Das ^1H NMR-Spektrum zeigte zwei Singulett-Signale für H_α bei δ 14,65 und 13,82 ppm (Verhältnis, 1:10) und keine Signale im Bereich der H_β -Anregung von Komplex **58b**. Ein Vergleich der Signale bei δ 2,12-2,03 ppm (m, 3H) und δ 1,76-1,64 ppm (m, 4H) mit entsprechenden Signalen von **58b** zeigen, dass sowohl C_β als auch der Cyclopentenylring in Allylstellung deuteriert sind. Dieses Ergebnis zeigte, dass ein Deuteriumatom vom Komplex **47-d₂** zur α -Position des Enamins **57b**, bzw. ein Wasserstoffatom vom Enamin **57b** an C_α des Komplexes **47-d₂** übertragen wurde.

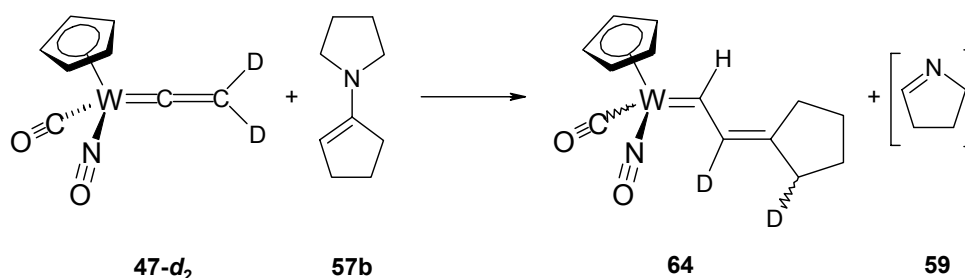


Abb. 57 Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplex **47-d₂** mit Enamin **57b**.

3.2 Umsetzung der Acetylidkomplexe **65**, **13** und **12** mit Iminium-Ionen **66a-d**

Die Umsetzung von 1,5 mmol Acetylidkomplex **65** in THF (**65** wurde durch Deprotonierung von η^1 -Vinylidenkomplex **47** mit *n*-Butyllithium bei -78°C *in situ* hergestellt) mit einem Äquivalent Iminium-Ion **66a** bei -78°C bis Raumtemperatur führte nach der üblichen Aufarbeitungen zu Vinylcarbenkomplex **58a** in einer Ausbeute von 57%. Dieses Ergebnis unterstützt nicht nur den vorgeschlagenen Mechanismus, sondern stellt auch eine attraktive Methode zur Darstellung anderer Vinylcarbenkomplexe dar. Auf diese Weise wurden die Vinylcarbenkomplexe **67a-c** durch Umsetzung den Acetylidkomplexen **65** und **13** (hergestellt durch Deprotonierung der η^1 -Vinylidenkomplexe **47** oder **17** mit *n*-Butyllithium bei -78°C) mit Iminium-Ionen **66a-c** synthetisiert (Abb. 58).

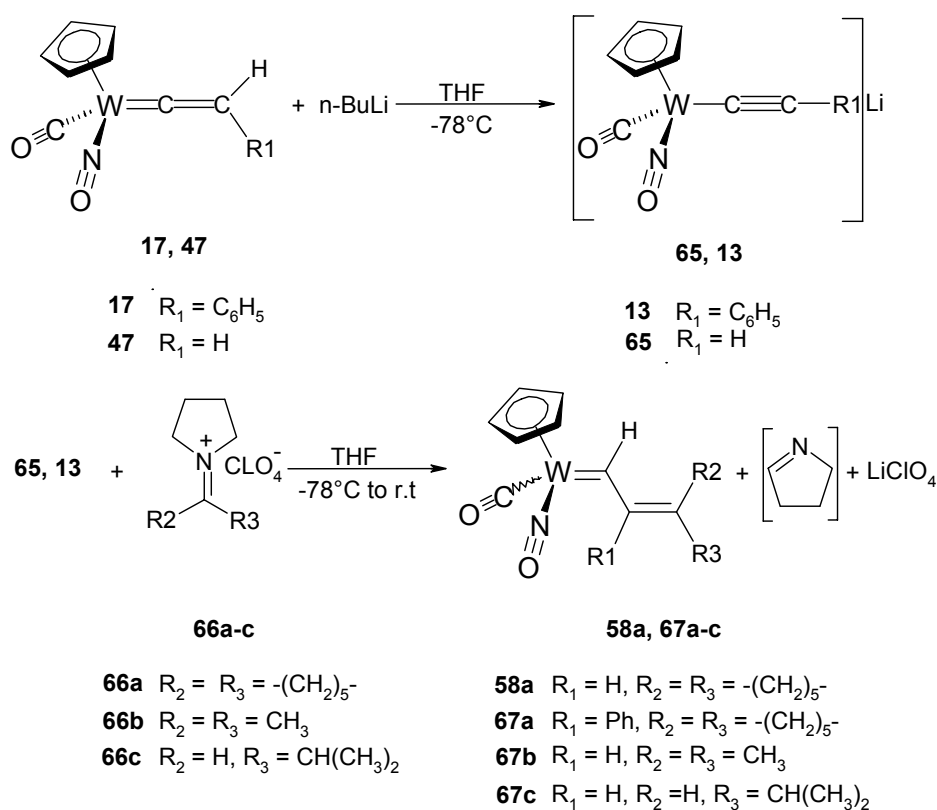


Abb. 58 Reaktion der Acetylidkomplexe **13** und **65** mit Iminium-Ionen **66a-c**.

Im Gegensatz zu der gezeigten Reaktion, verhindert der sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-Rest an C_β von Acetylidkomplex **12** den nucleophilen Angriff an Iminium-Ion **66a**. Beide reagieren vielmehr in einer Säure-Base Reaktion zum entsprechenden η^1 -Vinylidenkomplex **16**, während zwischen η^1 -Vinylidenkomplex **16** und Enamin **57a** keine Reaktion beobachtet wurde (Abb. 59).

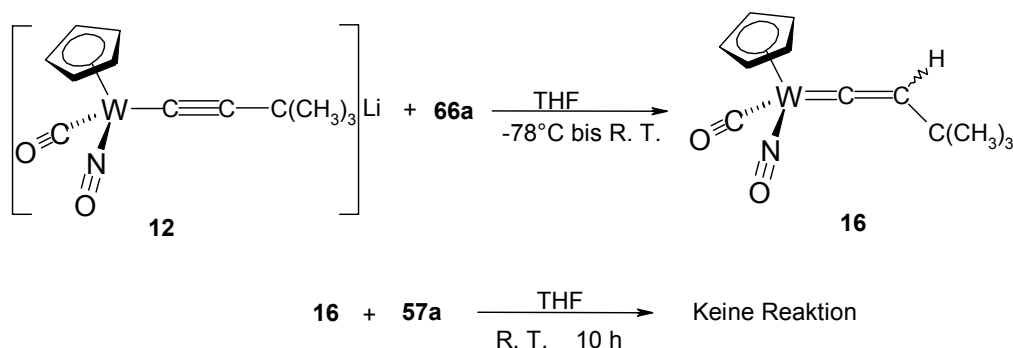


Abb. 59 Umsetzung von Acetylidkomplex **12** mit Iminium-Ion **66a** und η^1 -Vinylidenkomplex **16** mit Enamin **57a**.

Ein weiteres interessantes Ergebnis wurde durch die Umsetzung von Acetylidkomplex **65** mit Iminium-Ion **66d** erhalten. Die Reaktion beider Verbindungen bei -78°C bis Raumtemperatur führte nach Entfernung von THF im Vakuum und Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan / Diethylether (10:0 bis 10:3) zu orangefarbenen Kristallen des Vinylcarbenkomplexes **67d** in einer Ausbeute von 36%. Der ungesättigte Aminocarbenkomplex **68** wurde daneben in einer Ausbeute von 14% als oranges, viskoses Öl erhalten (Abb. 60).

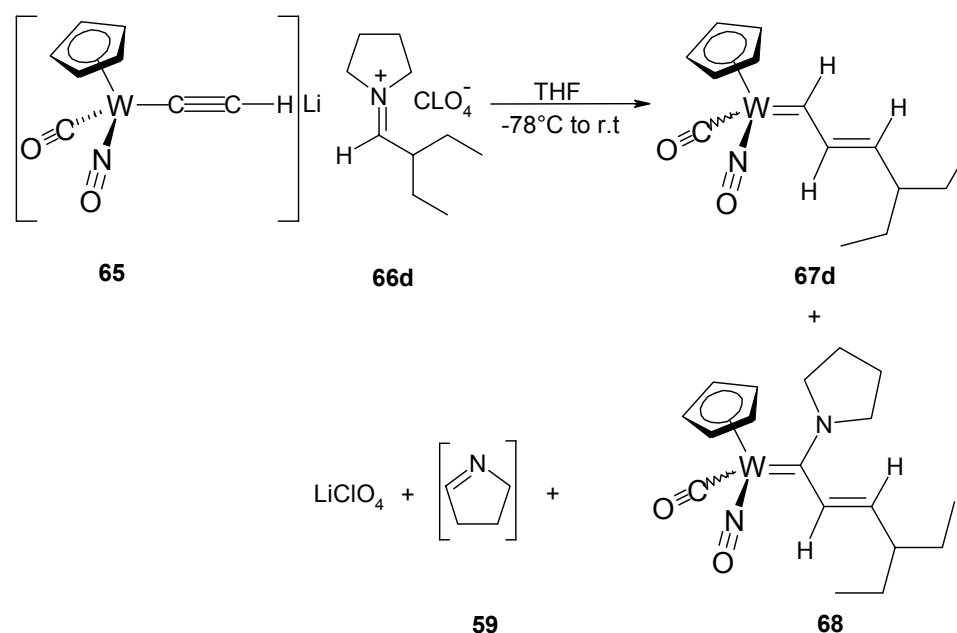


Abb. 60 Reaktion von Acetylidkomplex **65** mit Iminium-Ion **66d**.

Für die Entstehung des Komplexes **68** wird der in Abbildung 61 gezeigte Mechanismus vorgeschlagen. Der intermediär gebildete η^1 -Vinylidenkomplex **63f** reagiert durch Eliminierung eines Pyrrolidinmoleküles zu Allenylidenkomplex **69** als weiteres Zwischenprodukt. Das entstandene Pyrrolidin reagiert mit Komplex **69** durch nucleophile Addition an C_α zum ungesättigten Aminocarbenkomplex **68**.^[104]

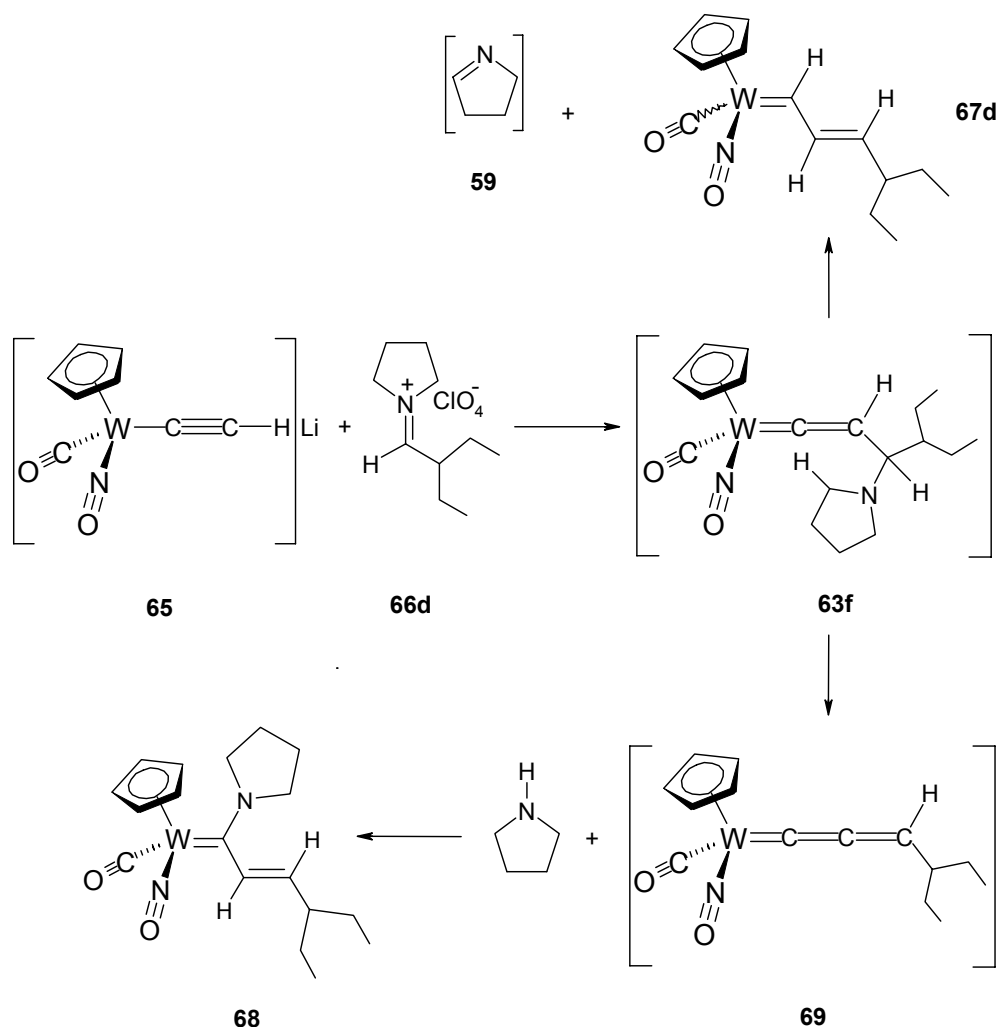


Abb. 61 Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion von Acetylidkomplex **65** mit Iminium-Ion **66d**.

3.2.1 Charakterisierung der Komplexe **67a-d** und **68**

Die Charakterisierung der Vinylcarbenkomplexe **67a-d** ist analog zu den Komplexen **58a-e**. Ausgewählte ^1H - und ^{13}C NMR-Signale sind in Tabelle 24 angegeben. Die *trans*-Konfiguration der Vinyl-Einheit in **67c** und **67d** wurde durch große H_β - H_γ Kopplungskonstante (**67c**, $^3J(H_\beta-H_\gamma) = 14,6 \text{ Hz}$ und **67d**, $^3J(H_\beta-H_\gamma) = 14,5 \text{ Hz}$) im ^1H NMR-Spektrum nachgewiesen.

Die Struktur des Aminocarbenkomplexes **68** wurde mit Hilfe von Elementaranalyse und spektroskopischen Methoden nachgewiesen.

Sowohl ^1H NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie als auch Elementaranalyse bestätigen die Konstitution von Komplex **68** als ein 1:1 Addukt des Acetylidkomplexes **65** (ohne Li^+) mit Iminium-Ion **66d** (ohne ClO_4^-).

Für den Carben-Kohlenstoffatom (C_α) von Komplex **68** findet man im ^{13}C NMR-Spektrum ein Signal bei δ 250,9 ppm mit $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 126,0$ Hz. Dieses Signal befindet sich im typischen α -Kohlenstoffatom-Resonanzbereich der betrachteten 1-Aminocarbenkomplexe.^[86] Im ^1H NMR-Spektrum von Komplex **68** tritt das in β -Position befindliche Proton bei 6,06 ppm in Form eines Dubletts mit $^3J(\text{H}-\text{H}) = 15,6$ Hz und das in γ -Position befindliche Proton bei 5,08 ppm in Form eines Dubletts von Dubletts mit $^3J(\text{H}-\text{H}) = 15,6$ und 8,6 Hz auf. Diese Kopplungskonstanten bestätigen eine *trans*-Konfiguration der vinyllischen Doppelbindung in **68**. Darüber hinaus bewirkt der Doppelbindungscharakter eine gestörte Rotation der C_α -N-Bindung und spaltet die nicht mehr chemisch äquivalenten NCH_2 -Protonen in getrennte Signale auf.

Im HMQC-Spektrum korreliert das Signal von H_β bei 6,06 ppm mit dem Signal von C_β bei 138,8 ppm sowie H_γ bei 5,08 ppm mit C_γ bei 138,4 ppm. Dieser Befunde bestätigen die Struktur von Komplex **68**.

Das IR-Spektrum von Komplex **68** zeigt eine starke Carbonylbande bei 1894 cm^{-1} und eine starke Nitrosylbande bei 1575 cm^{-1} . Diese Absorptionen liegen im Bereich ähnlicher Aminocarbenkomplexe.^[108,124] Der Vergleich dieser Werte mit $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 1988 cm^{-1} und $\tilde{\nu}(\text{NO})$ 1578 cm^{-1} des Komplexes **67d** zeigt, dass die erhöhte negative Partialladung an Wolfram in **68** ausschliesslich durch den Carbonylliganden stabilisiert wird.

3.3 Charakterisierung des Zwischenproduktes der η^1 -Vinylidenkomplexe **63a** und **63g**

Zur Charakterisierung der vorgeschlagenen Zwischenprodukte **63a** und **63g** in Abbildung 62, wurde die Reaktion von Acetylidkomplex **65** mit Iminium-Ion **66a** mittels IR- und UV/vis-Spektroskopie bzw. die Reaktion des Acetylidkomplexes **65** mit Iminium-Ion **66b** durch NMR-Spektroskopie verfolgt.

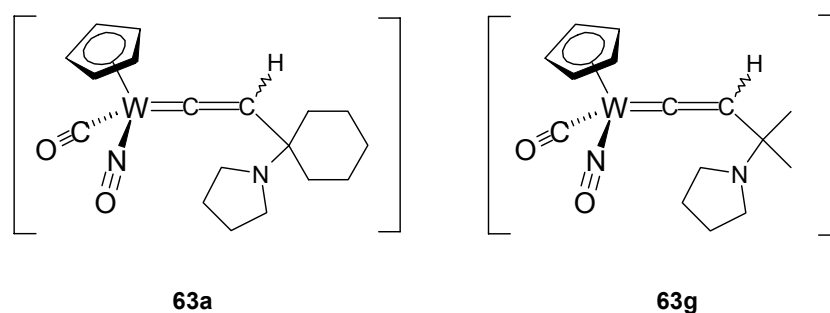


Abb. 62 Zwischenprodukte **63a** und **63g**.

Die Lösung von **65** in THF bei $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter einer Argonatmosphäre zeigte im IR-Spektrum eine starke Carbonylbande bei 1864 cm^{-1} und eine breite Nitrosylbande bei 1460 cm^{-1} . Nach Zugabe von Iminium-Ion **66a** zur tiefgrünen Lösung verschwanden innerhalb von zwei Stunden diese Absorptionsbanden, während bei 1986 cm^{-1} eine neue Carbonylbande und bei 1643 und 1614 cm^{-1} neue Nitrosylbanden erschienen. Diese liegen in typischen Bereich analoger η^1 -Vinylidenkomplexe.^[105] Erwärmen der Reaktionslösung bis Raumtemperatur ergab, dass jeweils Carbonyl- und Nitrosylbanden durch neue Banden bei 1973 cm^{-1} sowie 1606 und 1575 cm^{-1} ersetzt wurden (Abb. 63). Das erhaltene IR-Spektrum entspricht dem des reinen Komplexes **58a**.

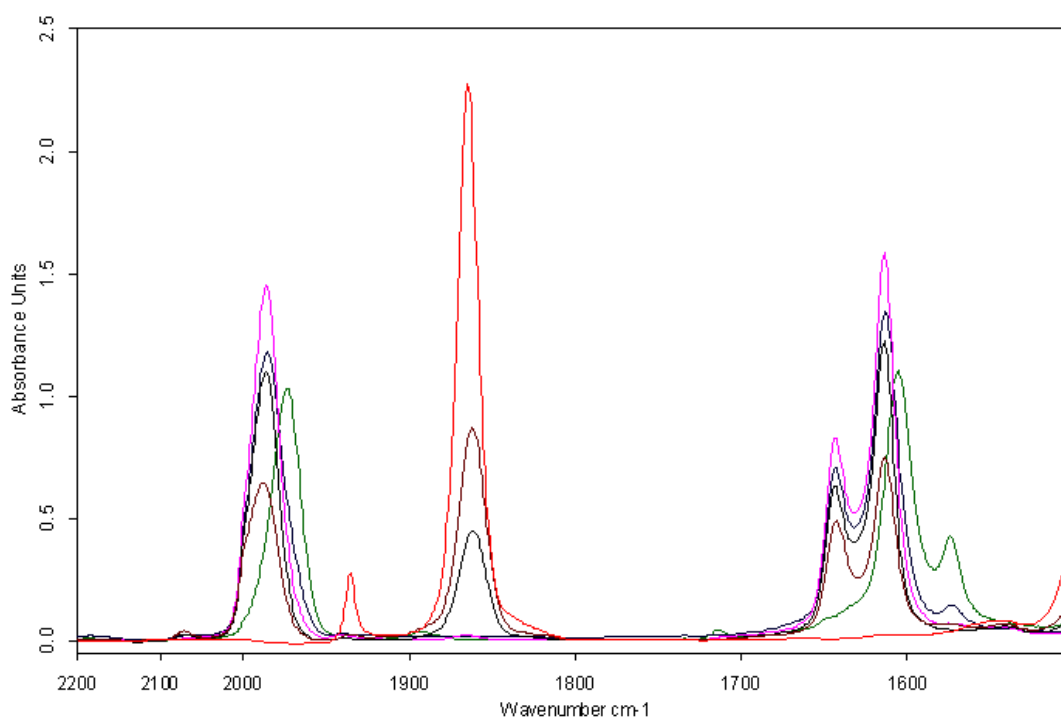


Abb. 63 IR-Spektrum des Acetylidkomplexes **65** in THF bei -64°C .

IR-Spektrum 5 min. nach der Zugabe von Iminium-Ion **66a** bei -64°C .

IR-Spektrum 30 min. nach der Zugabe von Iminium-Ion **66a** bei -64°C .

IR-Spektrum 90 min. nach der Zugabe von Iminium-Ion **66a** bei -64°C . (entspricht dem Zwischenprodukt **63a**)

IR-Spektrum nach dem Erwärmen der Probe bis -20°C .

IR-Spektrum nach dem Erwärmen der Probe bis Raumtemperatur. (entspricht Komplex **58a**)

Analog zu den IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde die Reaktion des Acetylidkomplexes **65** mit Iminium-Ion **66a** durch UV/vis-Spektroskopie verfolgt. Das UV/vis-Spektrum von **65** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF zeigte ein Maximum bei 606 nm ($\log \varepsilon = 1,57$). Nach Zugabe von einem Äquivalent Iminium-Ion **66a** zur grünen Lösung wechselte die Farbe der Reaktionslösung nach rot und das UV/vis-Spektrum zeigte zwei neue Absorptionsmaxima bei 454 nm ($\log \varepsilon = 2,13$) und 309 nm ($\log \varepsilon = 3,81$), begleitet von einer Schulter bei 363 nm. Dieses UV/vis-Spektrum ist vergleichbar mit dem des η^1 -Vinylidenkomplexes **16** [$\lambda_{\text{max}} = 440$ nm ($\log \varepsilon = 2,44$), 267 nm ($\log \varepsilon = 4,07$) und eine Schulter bei 357 nm] sowie **47** [$\lambda_{\text{max}} = 460$ nm ($\log \varepsilon = 2,35$), 272 nm ($\log \varepsilon = 4,16$) und eine Schulter bei 360 nm]. Drei isosbestische Punkte bei 409, 420 und 523 nm (Abb. 64) zeigen, dass der Acetylidkomplex **65** vollständig zu η^1 -Vinylidenkomplex **63a** umgelagert wurde. Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur führte zu Entstehung eines neuen UV/vis-Spektrums mit einem Maximum bei 374 nm ($\log \varepsilon = 4,11$) und eine Schulter bei 340 nm), welches dem des reinen Komplexes **58a** in THF entspricht. Ein weiterer isosbestischer Punkt bei 325 nm verdeutlicht die quantitative Umsetzung von **63a** zu Vinylcarbenkomplex **58a** (Abb. 64).

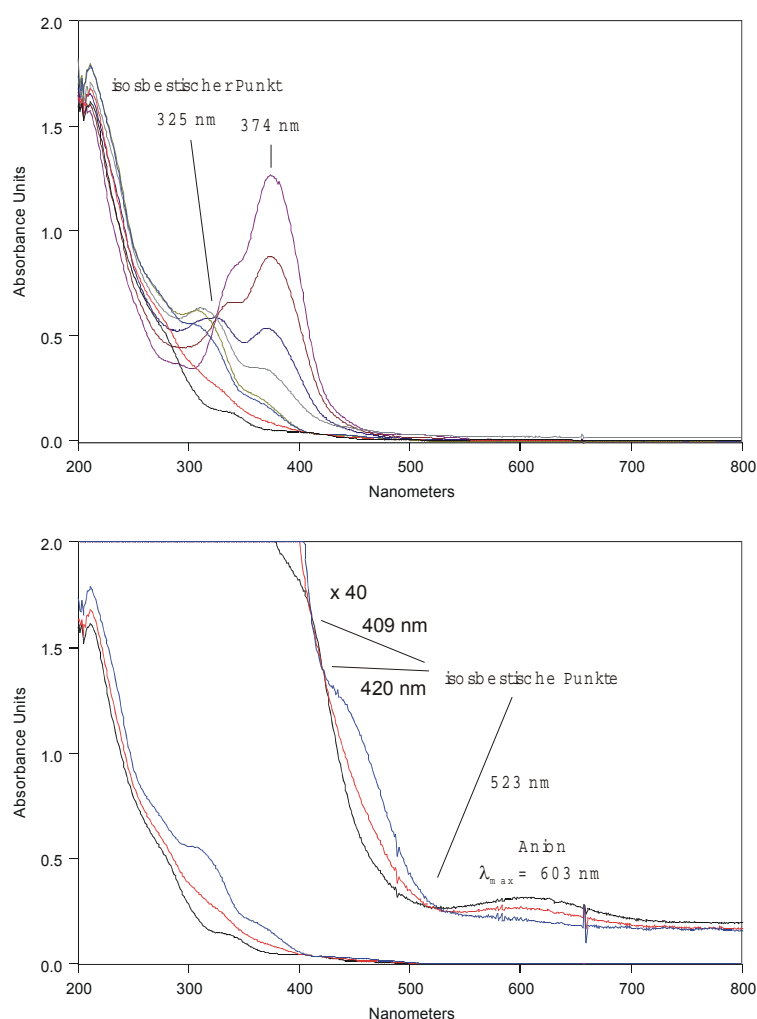


Abb. 64 UV/vis-Spektren des Verlaufs der Reaktion von **65** mit **66a**.

Um das Zwischenprodukt **63g** durch NMR-Spektroskopie nachzuweisen, wurde in einem NMR-Röhrchen 0,1 mL einer 0,15 molaren *n*-Buthyllithium Lösung in Hexan zugefügt. Hexan wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt und die gelben Rückstände bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0,15 mmol η^1 -Vinylidenkomplex **47** in THF- d_8 umgesetzt. Die Farbe der Lösung wechselte von orange nach grün. Anschließend wurde zum hergestellten Acetylidkomplex **65** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,15 mmol Iminium-Ion **66b** zugefügt. Die erhaltene orange Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Alle Spektren wurden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. In Abbildung 65 ist das erhaltene HMQC-Spektrum abgebildet.

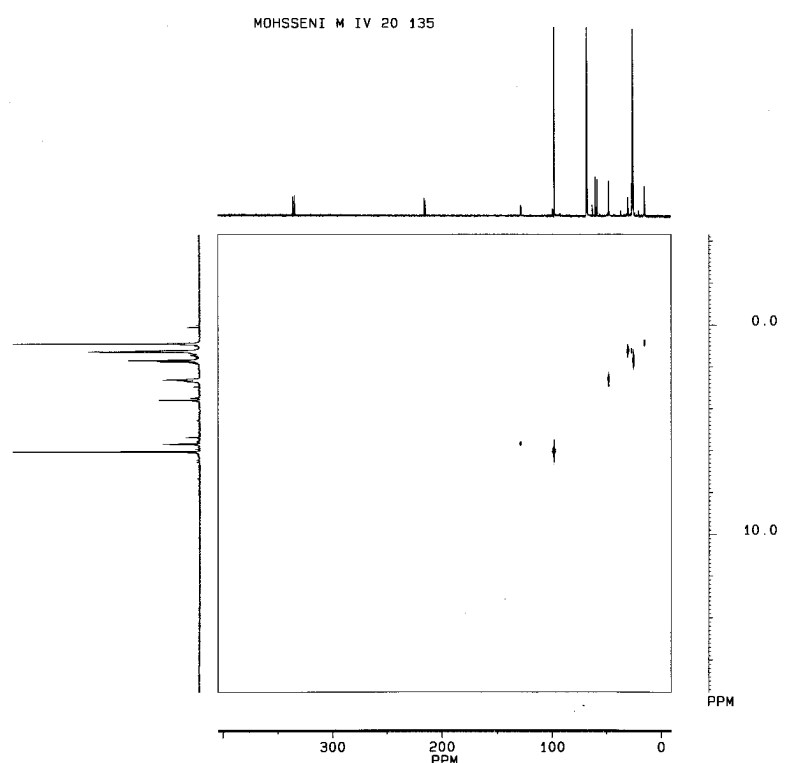


Abb. 65 HMQC-Spektrum der Umsetzung von Acetylidkomplex **65** mit Iminium-Ion **66b** bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Im ^1H NMR-Spektrum findet man zwei Signale bei δ 6,05 und 6,03 ppm (Verhältnis 1:1) des Cyclopentadienylliganden sowie zwei Signale bei δ 5,68 und 5,67 ppm (Verhältnis 1:1) für das H-Atom am β -Kohlenstoffatom.

Im ^{13}C NMR-Spektrum erscheinen bei δ 336,01 und 334,66 ppm zwei Signale, die eine Kopplung $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ von 185,9 Hz bzw. 181,7 Hz zu Wolframatom aufweisen. Aufgrund der chemischen Verschiebungen und der Größe der Kopplungskonstanten können

die Signale der α -Kohlenstoffatome zwei Stereoisomeren des η^1 -Vinylidenkomplexes **63g** zugeordnet werden.^[105c] Eine analoge Verdopplung der Signale wurde auch für andere Kohlenstoffatome beobachtet. So entsprechen die Signale bei δ 216,01 und 215,03 ppm den CO-Liganden und bei δ 128,61 und 127,78 ppm aufgrund ihre Lage dem β -Kohlenstoffatom von Komplex **63g**.^[105c]

Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur führte zu neuen Signalen im ^1H NMR-Spektrum bei δ 14,87 und 14,12 ppm (Verhältnis 1:7), δ 8,01 und 7,22 ppm (Verhältnis 7:1), δ 5,97 und 5,94 (Verhältnis 7:1), welche durch Vergleich mit dem ^1H NMR-Spektrum des reinen Komplexes **67b** in THF- d_8 dem Vinylcarbenkomplex **67b** zugeordnet werden konnte (Abb. 66).

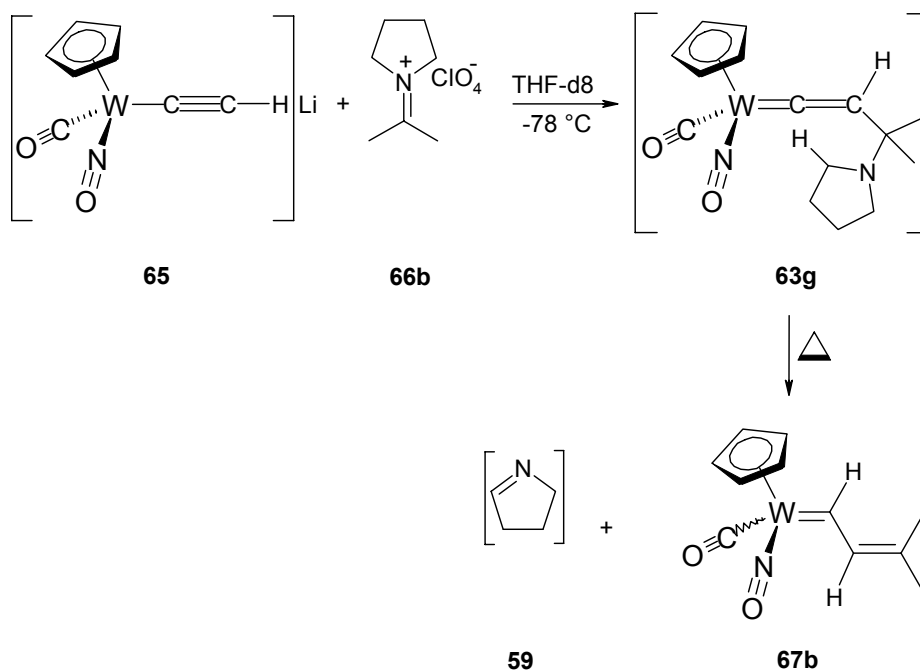


Abb. 66 *In situ* Herstellung von **63g** für NMR-Spektroskopische Untersuchungen.

4 Bestimmung der kinetischen Daten der thermischen Umlagerung des η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukts **63a** zum Vinylcarbenkomplex **58a**

Zu Bestimmung kinetischer Daten für die Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a**, wurde die Geschwindigkeitskonstanten k unter Annahme einer Reaktion erste Ordnung bei insgesamt vier verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dazu wurden in einem NMR-Röhrchen 0,15 mmol Acetylidkomplex **65** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF- d_8 mit 0,15 mmol des Iminium-

Ions **66a** umgesetzt. Nach einer Stunde wurde das NMR-Röhrchen in einen Thermostat mit konstanter Temperatur verbracht. Nach bestimmten Zeitabständen wurde die Probe herausgenommen und umgehend in einem Acetonbad auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurde ein ^1H NMR-Spektrum bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen und der Vorgang mit der gleichen Probe fünf- bis sechsmal wiederholt.

Am Beispiel der Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** bei $-6,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ soll gezeigt werden, wie die Geschwindigkeitskonstanten k ermittelt wurden. Tabelle 28 enthält die gemessenen und berechneten Daten, um den Logarithmus $\{[\mathbf{63a}]_0/[\mathbf{63a}]\}$ der gegen die Reaktionszeit t auftragen zu können (Abb. 67).

(für weitere Informationen zu den Berechnungen siehe Teil B)

Tab. 28 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_{H} der Umlagerungs-Reaktion von **63a** zu **58a** bei $-6,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF- d_8 .

t / s	$I(\mathbf{58a})^a/I(\mathbf{63a})^a$	$[I(\mathbf{58a})^a/I(\mathbf{63a})^a] + 1$	$\ln\{[\mathbf{63a}]_0/[\mathbf{63a}]\}$
0	0	1	0
600	0,084	1,084	0,081
1500	0,189	1,189	0,173
2700	0,344	1,344	0,296
4200	0,527	1,527	0,423
6240	0,910	1,910	0,647
7200	1,000	2,000	0,693

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **63a** bzw. **58a**.

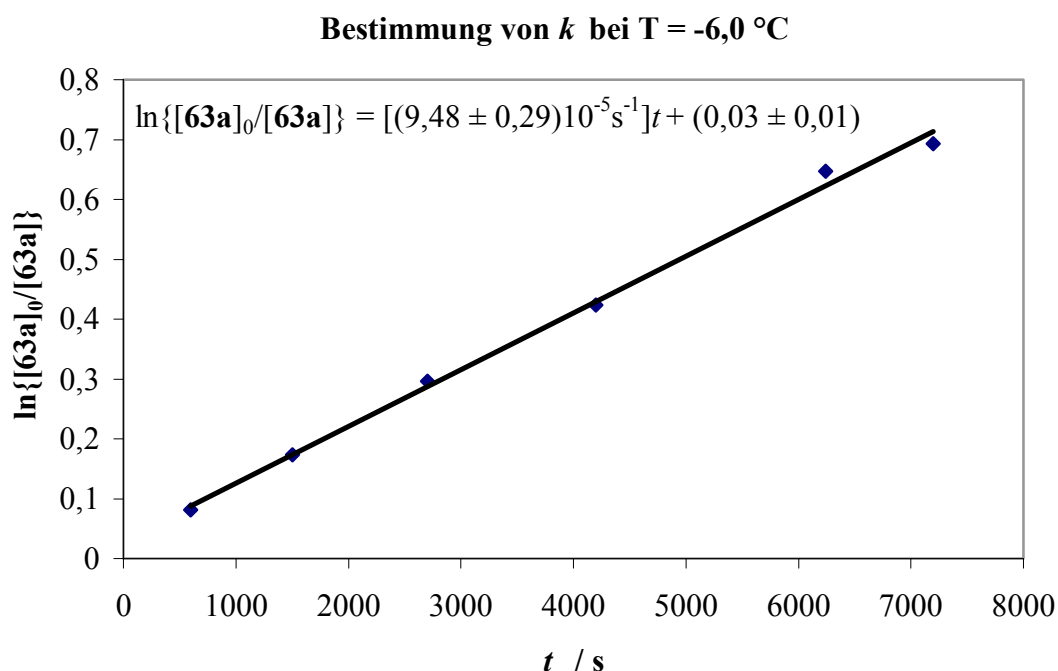


Abb. 67 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{63a}]_0/[\mathbf{63a}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9962$).

Ausgehend von Gleichung 14 (s. B.2.3) zusammen mit der Geradengleichung aus Abbildung 67 erhält man die Geschwindigkeitskonstante $k = (9,48 \pm 0,29) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei $-6,0\text{ }^\circ\text{C}$.

In Tabelle 29 findet man die Daten, die zur Darstellung des Arrhenius-Plots für Umlagerungsreaktion benötigt wird. Wird nun $\ln k$ gegen T^{-1} aufgetragen, so erhält man die Kurve in Abbildung 68, die eine sehr gute lineare Abhängigkeit der Werte zeigt.

$$E_A = 21.03507 \pm 1.40817 \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$$

Tab. 29 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A der Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** in THF- d_8 aus den Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$10^3 T^{-1}(\text{K}^{-1})$	$10^4 k(\text{s}^{-1})$	$\ln(k/\text{s}^{-1})$
-16,0	257,15	3,889	0,142	-11,158
-6,0	267,15	3,743	0,948	-9,264
4,0	277,15	3,608	2,710	-8,213
14,0	287,15	3,483	11,264	-6,789

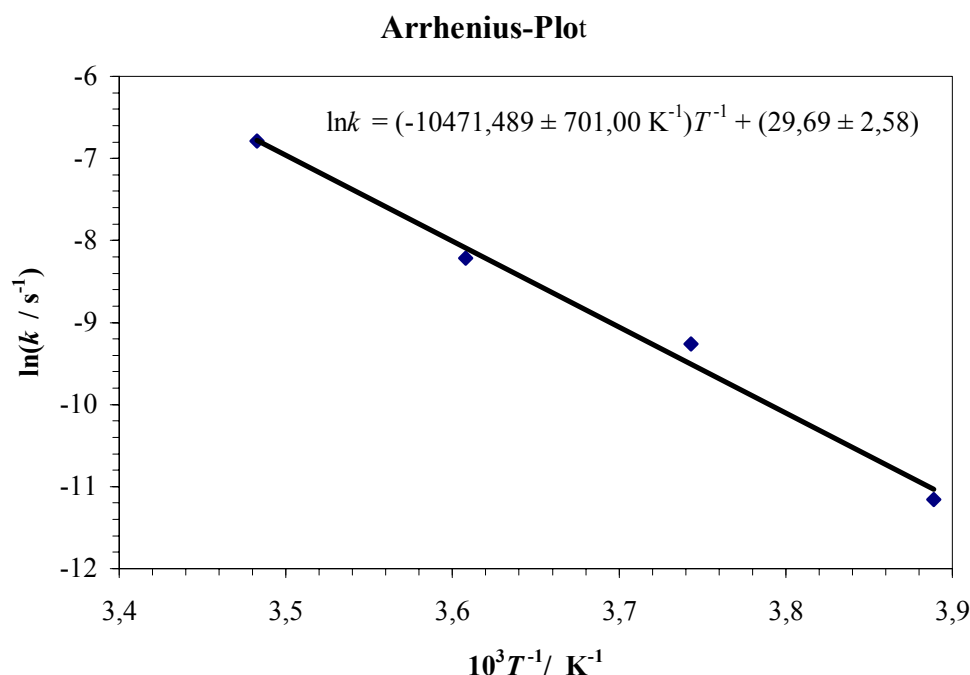


Abb. 68 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k in Abhängigkeit von T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9911$).

In Tabelle 30 findet man die Daten, die zur Darstellung des Eyring-Plots für die untersuchte Umlagerungsreaktion benötigt wird. Wird nun $\ln k/T$ gegen T^{-1} aufgetragen, dann erhält man die Kurve in Abbildung 69, die ebenfalls eine sehr gute lineare Abhängigkeit der Werte zeigt. (s. B.2.3.3)

Tab. 30 Daten zur Ermittlung der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger der Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** in THF- d_8 aus den Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen T .

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$T^{-1}/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$k/10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$k \cdot T^{-1}/10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\ln(k \cdot T^{-1}/\text{s}^{-1} \text{ K}^{-1})$
-16,0	257,15	3,889	0,142	0,554	-16,708
-6,0	267,15	3,743	0,948	3,548	-14,852
4,0	277,15	3,608	2,710	9,778	-13,838
14,0	287,15	3,483	11,264	39,227	-12,449

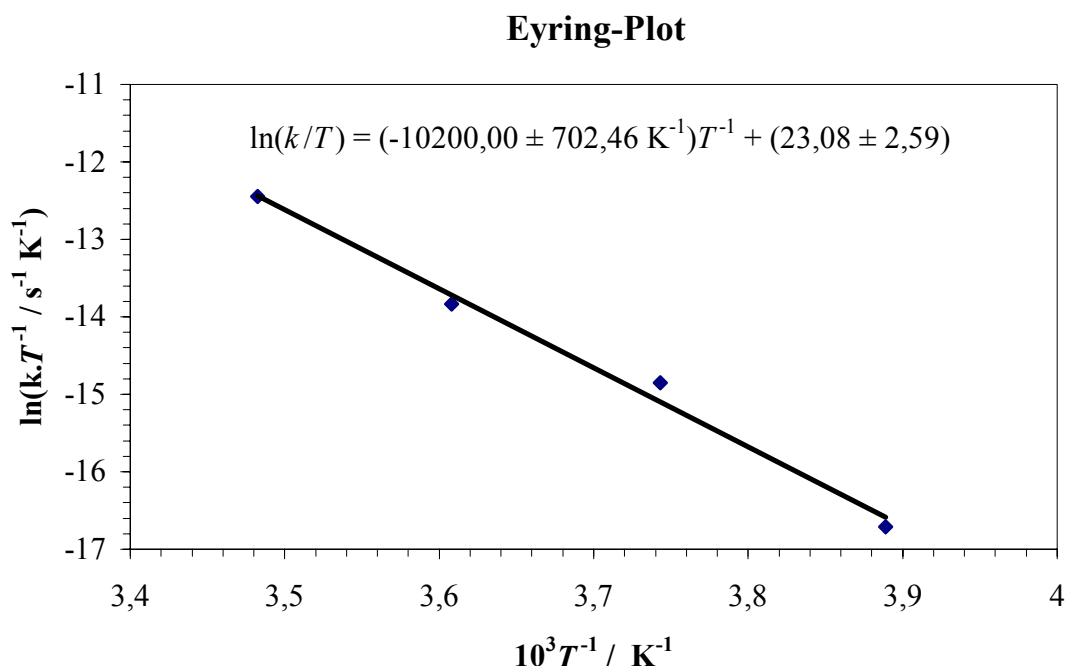


Abb. 69 Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k \cdot T^{-1}$ in Abhängigkeit von T^{-1} (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,9906$).

In Tabelle 31 sind die thermodynamischen Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und ΔG^\ddagger für die Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** in THF- d_8 aufgeführt.

Tab. 31 Auflistung aller thermodynamischer Aktivierungsparameter, die aus den Aktivierungsenergien der Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** in THF- d_8 berechnet wurden.

Reaktion	$E_A/\text{kJ mol}^{-1}$ ($E_A/\text{kcal mol}^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger/\text{kcal mol}^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($\Delta S^\ddagger/\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\Delta G^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1} \text{ } T = 272,15\text{K}^a$ ($\Delta G^\ddagger/\text{kcal mol}^{-1}$)
63a 58a	$87,06 \pm 5,83$ ($21,75 \pm 0,49$)	$84,81 \pm 5,84$ ($20,49 \pm 1,41$)	$-5,65 \pm 2,59$ ($-1,36 \pm 0,63$)	$83,27 \pm 5,84$ $20,86 \pm 1,41$

^a Es wurde der mittlere Wert des experimentellen Temperaturbereichs verwendet.

Reaktionen vom retro-En-Typ wurden ausführlich in der Literatur diskutiert.^[103] Allgemein verlaufen die retro-En-Reaktionen unter hoher Temperatur und niedrigem Druck (*Flash vacuum thermolysis techniques*, FVT) Bedingungen. Eine oft vorkommende retro-En-

Reaktion wird in Abbildung 70 gezeigt.^[103c] A. Viola *et al.* berichteten 1981 in einer ausführlichen Arbeit die Aktivierungsenergie der retro-En-Reaktionen von Propargylethern, Propargylaminen und Allylethern.^[103e] Es wurde gezeigt, dass die Aktivierungsenergien im Bereich um 41 kcal.mol^{-1} liegen.

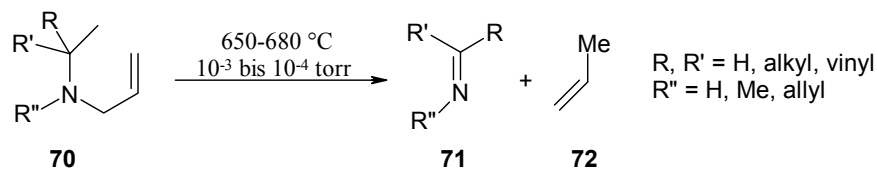


Abb. 70 Retro-En-Reaktion von Allylamin **70**.

Darüber hinaus wurden analoge Reaktionen von Acylallen-Derivaten von C. Wentrup *et al.* sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht (Abb. 71). Ihre Berechnungen ergeben eine Aktivierungsenergie für die retro-En-Reaktion von **73a** zu $48,8$ und von **73b** zu $40,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$.^[103a]

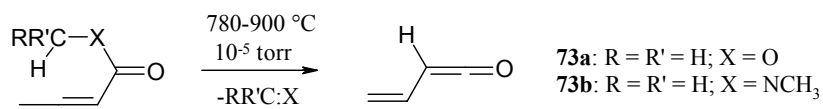


Abb. 71 Retro-En-Reaktion der Acylallen-Derivate **73a-b**.

Die für die retro-En-Reaktion des η^1 -Vinylidenkomplexes **63a** durch kinetische Untersuchungen ermittelte Aktivierungsenergie ist wesentlich geringer als oben genannte Werte der retro-En-Reaktionen. Ursache für diesen Befund könnte die elektronenziehende Wirkung des $(\eta^5\text{-Cp})(\text{NO})(\text{CO})\text{W}$ -Fragments sein, welche das Energieniveau des LUMO absenkt und damit zur besseren Wechselwirkung zwischen LUMO (π^* von $\text{W}=\text{C}$) und HOMO ($\sigma \text{ C-H}$) führt.

Die in D.2 und D.3.2 beschriebenen retro-En-Reaktionen sind durch die Wanderung des Wasserstoffatoms am α -Kohlenstoffatom des Pyrrolidin-Ringes zum zentralen Kohlenstoffatom der η^1 -Vinylidenkomplexe begrenzt. Um den Anwendungsbereich der Reaktion zu erweitern, war es nötig, das Verhalten von Enaminen oder Iminium-Ionen von anderen Aminen zu untersuchen. Die Reaktion des Acetylidkomplex **65** mit Iminium-Ion **74** zeigte, dass das Wasserstoffatom vom α -Kohlenstoffatom des Piperidin-Ringes genauso

leicht wandert wie das Wasserstoffatom vom α -Kohlenstoffatom der Pyrrolidin Derivate. Analog zu den Iminium-Ionen **66a-d**, führte die Zugabe von einem Äquivalent Iminium-Ion **74** zu einer Lösung von Acetylidkomplex **65** in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschliessendes Erwärmen auf Raumtemperatur zu Komplex **58a** in eine Ausbeute von 52% (Abb. 72).

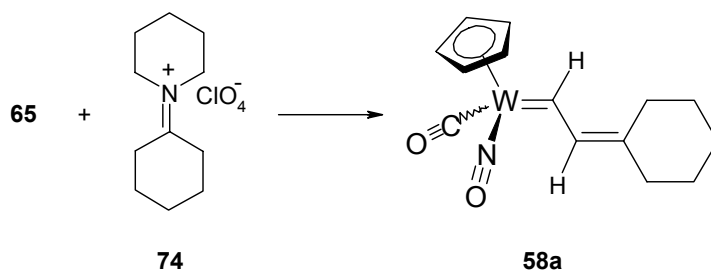


Abb. 72 Reaktion von Acetylidkomplex **65** mit Iminium-Ion **74**.

5 Relaxationseffekte im ^1H NMR-Spektrum von Vinylcarbenkomplex **64**

Bei der ^1H NMR-spektroskopischen Untersuchung von Komplex **64** zeigte sich, dass die Integralverhältnisse der ^1H -Resonanzsignale, unter der Maßgabe, dass die Integralstufe der Anzahl der Protonen, die das Signal hervorrufen, direkt proportional ist, nicht den Erwartungen entsprachen.

Die Abweichungen in den ^1H -Resonanzsignalintensitäten wird auf Relaxationseffekte zurückgeführt. Nach Anregung durch einen Radiofrequenzpuls treten Relaxationsprozesse mit dem Ziel in Aktion, die Gleichgewichtsmagnetisierung der Probe wiederherzustellen. Die Spin-Gitter-Relaxation (oder longitudinale Relaxation) beschreibt dabei die Rückkehr zur ursprünglichen Boltzmann-Verteilung und der damit verbundenen Wiederherstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung nach der Anregung der Kernspins durch einen Radiofrequenzpuls. Die dabei freiwerdende Energie wird an die Umgebung (Gitter) abgegeben. Die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung bzgl. der z-Achse, M_z , wird durch die Relaxationszeit T_1 bestimmt. Den wichtigsten Beitrag zur T_1 -Relaxation leistet vor allem die dipolare Kopplung zwischen den Kernen. Für Protonen liegen die T_1 -Zeiten in der Größenordnung von einer Sekunde, wobei sie sich in der Regel nur wenig für verschiedenartig gebundene Protonen unterscheiden.

Bei Komplex **64** jedoch zeigte sich, dass die einzelnen Protonen-Gruppen hier unterschiedliche Relaxationszeiten aufweisen müssen, da die Resonanzsignalintensität des olefinischen Protons und der Cyclopentadienyl-Protonen deutlich geringer ist als die der Methylenprotonen. Erst bei einem längeren Relaxationsdelay (Variation des Relaxationsdelays bei der ^1H -Messung von $\text{RD} = 0\text{s}$ zu $\text{RD} = 60\text{s}$) konnten die Abweichungen im Integralverhältnis behoben werden und die Höhe der Integralstufen entsprach dann der erwarteten Protonenanzahl. Die Intensitätsunterschiede in den ^1H -Resonanzsignalen von Komplex **64** werden maßgeblich durch die unterschiedlichen T_1 -Relaxationszeiten der einzelnen Protonengruppen beeinflusst. Offenbar haben die Cyclopentadienyl-Protonen und das olefinische Proton eine längere T_1 -Relaxationszeit als die Methylenprotonen. Bei zu kurz gewähltem Relaxationsdelay wird infolge der längeren T_1 -Zeit bei den Cyclopentadienyl-Protonen und dem olefinischen Proton die Signalintensität aufgrund einer Sättigung der Resonanzlinie während der Datenakkumulation reduziert. Erst bei längerem Relaxationsdelay kann das System vollständig relaxieren und es treten dann keine Abweichungen von den erwarteten Signalintensitäten mehr auf. Dies ist in Abbildung 73 am Beispiel von Komplex **64** wiedergegeben. Die deutlichen Unterschiede in den Relaxationszeiten der unterschiedlichen

Protonengruppen bei den Wolfram-Komplexen wird mit dem pentahapto-gebundenen W-Atom am Cyclopentadienyl-Ring begründet.

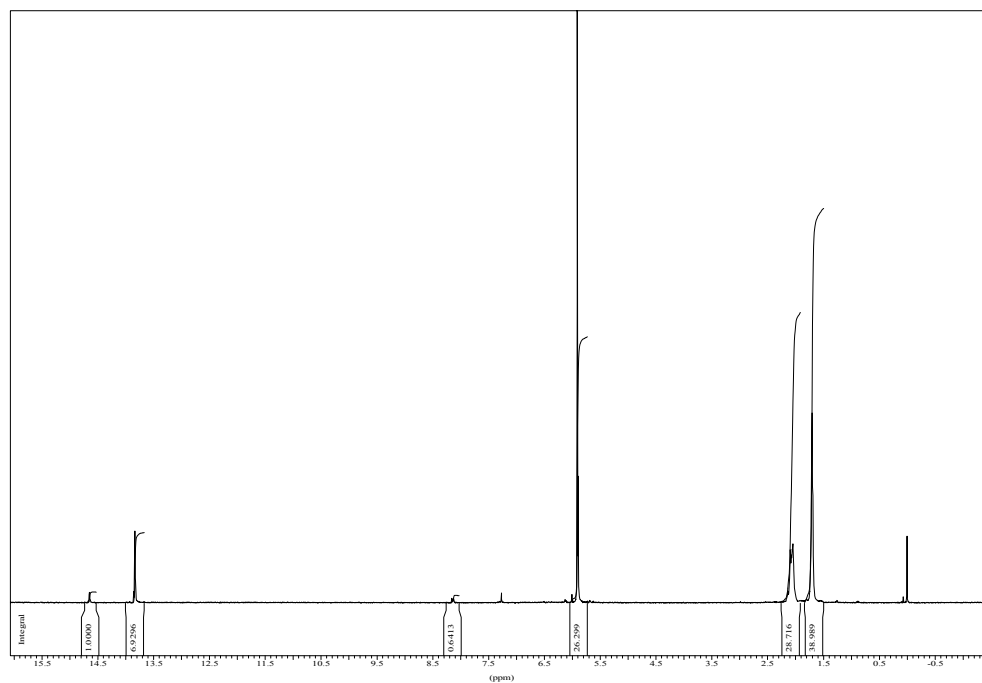
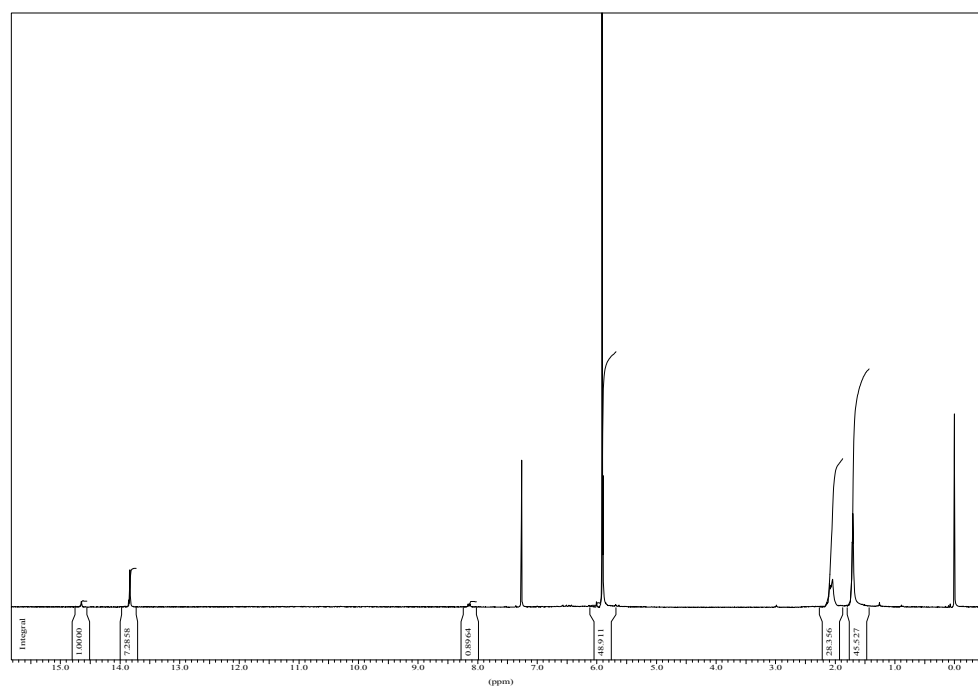
**A****B**

Abb. 73 A: ^1H -NMR Spektrum von **64** bei RD = 0; B: ^1H -NMR Spektrum von **64** bei RD = 60.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktionen des η^1 -Vinylidenkomplexes **47** mit Enaminen **57a-e** und die Reaktionen der Acetylidkomplexe **65**, **13** und **12** mit Iminium-Ionen **66a-d** untersucht. η^1 -Vinylidenkomplex **47** reagiert mit Enaminen **57a-e** in einer Säure-Base-Reaktion zu Aggregaten von Acetylidkomplex-Iminium-Ionen **62a-e** als Zwischenprodukte. Der Acetylidkomplex reagiert mit den Iminium-Ionen durch nucleophile Addition zu den Zwischenprodukten **63a-e**, welche durch retro-En-Reaktion und Abspaltung von 1-Pyrrolin zu den Vinylcarbenkomplexen **58a-e** reagieren. Die Reaktion des η^1 -Vinylidenkomplexes **47** mit Enamin **57e** ist langsam, das gebildete 1-Pyrrolin reagiert mit **47** zum tricyclischen Aminocarbenkomplex **61** (Abb. 74). Die Strukturen der Komplexe **58a** und **61** wurden zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

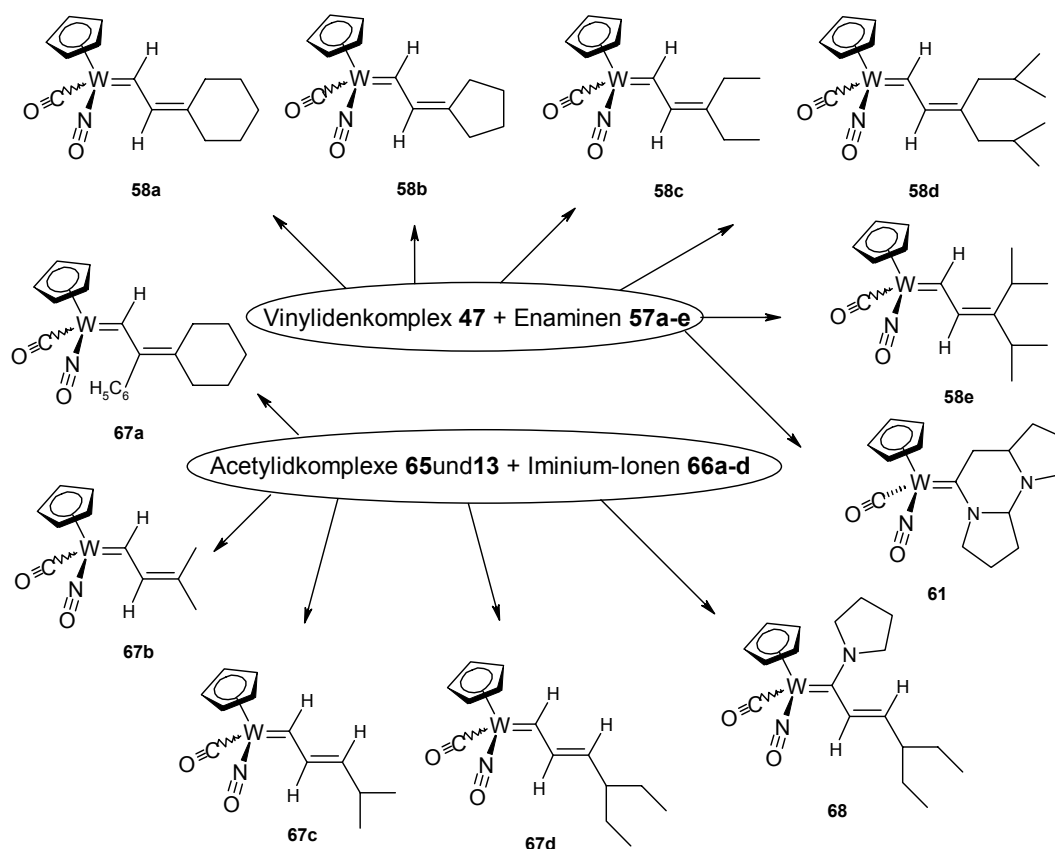


Abb. 74 Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplexes **47** mit Enaminen **57a-e** und Acetylidkomplexe **13** und **65** mit Iminium-Ion **66a-d**.

Folgende Experimente bestärken den vorgeschlagenen Mechanismus in der Abbildung 75:

(a) Die Reaktion des η^1 -Vinylidenkomplexes **47-d₂** mit Enamin **57b** führte zum Vinylcarbenkomplex **64**.

(b) Die Reaktion des Acetylidenkomplexes **65** mit Iminium-Ion **66a** führte zum Vinylcarbenkomplex **58a**. Dieses Ergebnis ist nicht nur eine Bestätigung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus sondern auch eine weitere präparative Methode zur Herstellung weiterer Vinylcarbenkomplexe. Mit dieser Methode wurden Vinylcarbenkomplexe **67a-c** durch Umsetzung der Acetylidenkomplexe **65** und **13** mit Iminium-Ionen **66a-c** hergestellt. Die Umsetzung von **65** mit Iminium-Ion **66d** führte zu Vinylcarbenkomplex **67d** sowie über das Zwischenprodukt eines Allenylidenkomplexes **69** zum ungesättigten Aminocarbenkomplex **68**. Der sterisch anspruchsvolle Acetylidenkomplex **12** reagierte in einer Säure-Base-Reaktion mit dem Iminium-Ion **66a** zu η^1 -Vinylidenkomplex **16** und Enamin **57a**. Es wurde keine Reaktion zwischen Enamin **57a** und η^1 -Vinylidenkomplex **16** beobachtet.

(c) Die Existenz eines η^1 -Vinylidenkomplexes als Zwischenprodukt wurde sowohl durch Verfolgung der Reaktion des Acetylidenkomplexes **65** mit **66a** durch IR- und UV/vis-Spektroskopie als auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von **65** mit **66b** nachgewiesen.

Die kinetischen Daten der Umlagerung des Zwischenproduktes **63a** zu Vinylcarbenkomplex **58a** wurden bestimmt.

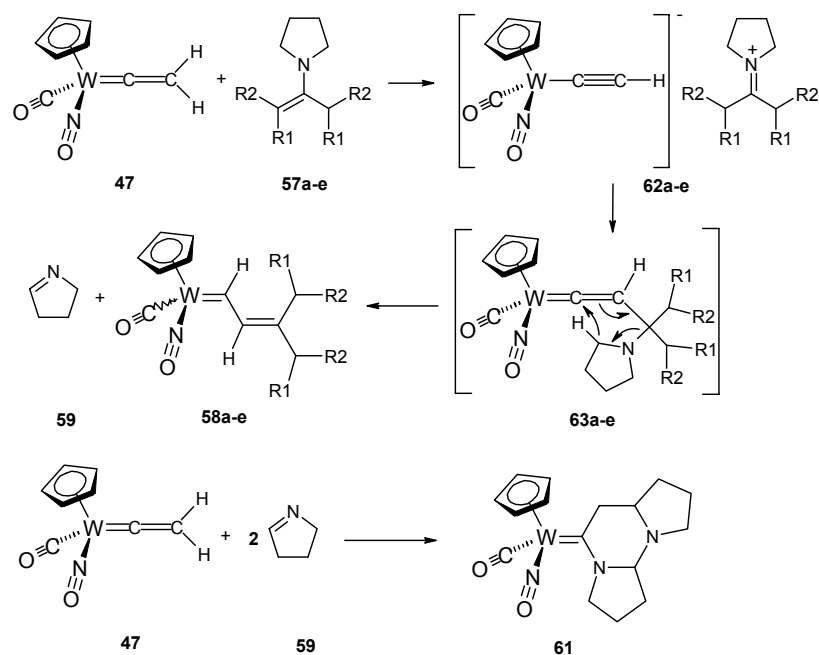


Abb. 75 Vorgeschlagene Mechanismen für die Reaktion von η^1 -Vinylidenkomplexen **47** mit Enaminen **57a-e**.

E Experimenteller Teil

1 Allgemeine Hinweise

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die evakuierten Reaktionsapparaturen wurden zu diesem Zweck im Vakuum ausgeheizt und mehrmals mit Argon geflutet.

1.1 Schutzgas, Lösungsmittel und Reagenzien

Als Schutzgas diente Schweiß-Argon (99,99%) der Firma MESSER-GRIESHEIM.

Die für die Experimente verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt gereinigt und getrocknet:

Tetrahydrofuran	Destillation über KOH und Natrium
-----------------	-----------------------------------

Für die Chromatographie und Umkristallisation:

Dichloromethan	Destillation
Diethylether	Destillation über KOH
<i>n</i> -Pentan	Destillation über KOH

Folgende Reagenzien und deuterierte Lösungsmittel wurden gekauft:

Acetylen	Messer-GRIESHEIM
Toluol- <i>d</i> ₈	DEUTERO GMBH, Kastellaun, 99,5%
Ethanol- <i>d</i> ₅	DEUTERO GMBH, Kastellaun, 99,0%
Ethanol- <i>d</i> ₆	DEUTERO GMBH, Kastellaun, 99,0%
THF- <i>d</i> ₈	DEUTERO GMBH, Kastellaun, 99,5%
Phenol- <i>d</i> ₆	DEUTERO GMBH, Kastellaun, 99,0%

<i>n</i> -Butyllithium	METALLGESELLSCHAFT FRANKFURT; ca.1,6 M Lösung in <i>n</i> -Hexan
Cyclopentadien	thermisches Spalten von Dicyclopentadien, Destillation
Deuteriumoxid	RIEDEL-DE-HAËN AG, Frankfurt am Main, 99,8 Atom % D
Diazald®	FLUKA CHEMIE AG
Deuteriumoxid	RIEDEL-DE-HAËN AG, Frankfurt am Main, 99,8 Atom % D
Dideuteroschwefelsäure	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH, Steinheim, 98 Gewichts - % in D ₂ O, 99,8 Atom % D
Trimethylchlorsilan	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH, Steinheim, 98% ig
Wolframhexacarbonyl	FLUKA CHEMIE AG
η^5 -Cyclopentadienyl-dicarbonyl- nitrosyl-molybdän (8)	Darstellung nach DEMUTH-EBERLE ^[106]
η^5 -Cyclopentadienyl-dicarbonyl- nitrosyl-wolfram (9)	Darstellung nach DEMUTH-EBERLE ^[106]
Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(3,3- dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-molybdän (14)	Darstellung nach DEMUTH-EBERLE ^[106]
Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(3,3- dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-wolfram (16)	Darstellung nach DEMUTH-EBERLE ^[106]
Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2- phenyl-1-ethenyliden)nitrosyl-wolfram (17)	Darstellung nach DEMUTH-EBERLE ^[106]
Carbonyl- η^5 -Cyclopentadienyl- nitrosyl-vinyliden-wolfram (47)	Darstellung nach Thomas Klotzbach ^[107]

Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet.

1.2 Chromatographiematerialien

Säulenchromatographie	Kieselgel 0,063-0,200 mm, J. T. BAKER, Deventer (Holland)
Dünnschichtchromatographie	POLYGRAM Sil/UV ₂₅₄ , Fertigfolien 40 × 80 mm, Schicht: 0,25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, MACHEREY-NAGEL GMBH & CO. KG, Düren

1.3 Spektrometer

¹ H-NMR	BRUKER AM 400, BRUKER AC 200
¹³ C-NMR	BRUKER AM 400, BRUKER AC 200. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Messungen sind in ppm angegeben und auf Chloroform [δ (¹ H) = 7,24 ppm und δ (¹³ C) = 77,0 ppm] bzw. Tetramethylsilan [δ (¹ H) = 0,00 ppm] als interner Standard, bezogen.
HMBC und HMQC	BRUKER DRX 500
IR	BRUKER FT-IR IFS 85 Alle Bandenlagen sind in cm ⁻¹ angegeben.
MS	VARIAN MAT 311-A, ITD Finningan MAT
CHN-Analyse	CARLO-ERBA-Elementaranalyse MODEL 1104

2 Beschreibung der Versuche

2.1 Versuche zur Bestimmung der kinetischen Daten der thermischen Umlagerung von 14 → 39 und 14-*d* → 39-*d*

2.1.1 Darstellung von η^2 -(*tert*-Butylacetylen)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl-molybdän (39)

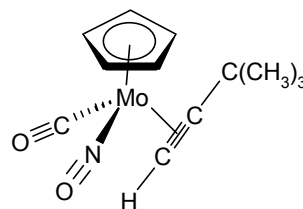
0,92 ml (0,62 g, 7,5 mmol) *tert*-Butylacetylen in 15 ml THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 4,7 ml (7,5 mmol) einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Diese Lithium-*tert*-Butylacetylid-Lösung wurde mittels einer Doppelkanüle zu einer orangen, auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 1,24 g (5 mmol) Molybdenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Mo}]$ **8** in 50 ml THF getropft, wodurch die Farbe der Reaktionsmischung schon nach wenigen Sekunden nach Tiefgrün umschlug. Nach 5 h Rühren bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die tiefgrüne Mischung langsam auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und unter Rühren mit einer gesättigten wässrigen Natriumcarbonat Lösung versetzt; die Farbe wechselte sofort nach Tiefrot. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wurde der erhaltene Rückstand mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und schließlich über MgSO_4 getrocknet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit *n*-Pentan als Eluens ergab 714 mg (47%) η^2 -Alkinkomplex **39** als orangen Feststoff.

η^2 -(*tert*-Butylacetylen)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl-molybdän (39)

Orange Kristalle, Smp.: $71\text{--}72\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 47%

zwei Diastereomere: 1 : 5



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6,69 und 6,09 (2 s, 1:5, 1H, C-CH), 5,65 und 5,55 (2 s, 5:1, 5H, Cp), 1,37 und 1,34 (2 s, 5:1, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 226,7 (CO), 128,0 (C=C), 97,0 und 96,7 (Cp), 80,5 (C=C), 35,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32,2 und 31,3 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1982 (CO, s), 1785 (C=C, w), 1581 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/z = 301 [M^+ , ^{96}Mo], 273 [M^+ - CO], 243 [M^+ - CO - NO].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{12}\text{H}_{15}^{92}\text{MoNO}_2$ Ber. m/z = 297,0171
Gef. m/z = 297,0141

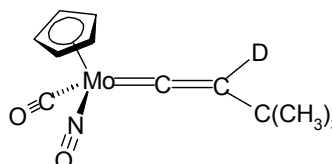
CHN Analyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{MoNO}_2$	Ber. C 47,85 %	H 5,02 %	N 4,65 %
	Gef. C 47,84 %	H 4,83 %	N 4,72 %

2.1.2 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-deutero-3,3-dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-molybdän (14-d)

Die Darstellung von **14-d** folgte im Wesentlichen der Synthesevorschrift unter 2.1.1. Hier wurde die tiefgrüne Reaktionslösung aus 2.1.1 allerdings bei -20°C mit 20 ml einer 2 N D_2SO_4 in D_2O Lösung versetzt. Die Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan als Eluens ergab 722 mg (48%) des η^1 -Vinylidenekomplex **14-d** als orangen Feststoff.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-deutero-3,3-dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-molybdän (14-d)

Orange Kristalle, Smp.: 56-57 $^\circ\text{C}$
Ausbeute: 48%
zwei Stereoisomere: 1 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 5,77 und 5,76 (2 s, 5:1, 5H, Cp), 1,12 und 1,08 [2 s, 1:1, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 361,0 und 360,5 (C_α), 218,8 und 217,7 (CO), 137,7 und 137,2 (C_β), 97,2 und 97,0 (Cp), 35,2 und 33,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,2 und 31,1 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2008 (CO, s), 1636 (NO, s), 1612 (C=C) cm^{-1} .

2.1.3 Bestimmung der kinetischen Daten der thermischen Umlagerung von **14** → **39** und **14-d** → **39-d**

Die entsprechende Substanzmenge (siehe Tabelle 3) von **14** bzw. **14-d** bestimmte man mit einer Präzisionswaage und füllte diese in ein NMR-Röhrchen. Anschließend wurde mit Hilfe einer gasdichten GC-Spritze 0,8 ml des Lösungsmittels (Toluol- d_8 , Ethanol- d_5 oder Ethanol- d_6) hinzugegeben. Da es bei wiederholten ^1H NMR-Intensitätsmessungen wegen der Empfindlichkeit der Substanzen notwendig ist, den Sauerstoff vollständig zu entfernen, wurde die Reaktionslösung mehrfach im Hochvakuum entgast.

Dazu wurde die Lösung mit einem Gemisch aus *n*-Pentan und flüssigem Stickstoff eingefroren und danach mit einer Ölpumpe Vakuum gezogen. Dann ließ man die Lösung bei geschlossener Apparatur und Raumtemperatur auftauchen, indem man das NMR-Röhrchen langsam aus dem Kältebad entfernte. Anschließend wurden alle Schritte noch dreimal wiederholt.

Abschließend wurde die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das evakuierte NMR-Röhrchen vorsichtig abgeschmolzen.

Die Messungen der Proben erfolgten in einem Thermostaten mit einer Genauigkeit der eingestellten Temperatur von $\pm 0,1$ °C. Um reproduzierbare und vergleichbare Messergebnisse zu erzielen, wurde mit jeder NMR-Probe gleichermaßen nach folgendem systematischen Ablauf verfahren:

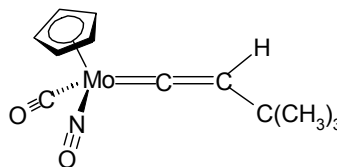
Die Probe mit einer bestimmten Einwaage (siehe Tabelle 3) des η^1 -Vinylidenkomplexes **14** und **14-d** wurde im Thermostat bei der entsprechenden Temperatur (siehe Tabellen 5 und 11) erwärmt. Nach einer gewissen Zeit – die Reaktionsdauer wurde mit einer Stoppuhr gemessen – nahm man das NMR-Röhrchen aus dem Thermostaten und schreckte es sofort in einem Wasserbad bei 0 °C ab. Anschließend wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen und der Vorgang mit der gleichen Probe mehrmals wiederholt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm WIN-NMR (Version 6.1.0.0) der Firma BRUKER DALTONIK GMBH. Die Integrationsgrenzen wurden manuell gesetzt, so dass die Integrale genauer bestimmt werden konnten.

Die Berechnungen wurden mit dem Programm Excel 2000 durchgeführt. Um die Geradengleichungen zu bestimmen, sind Regressionsanalysen (lineare Regression, Methode der kleinsten Quadrate) vorgenommen worden. Die Fehler der kinetischen und thermodynamischen Parameter sind aus den Fehlern der Steigung berechnet worden.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(3,3-dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-molybdän (14)

zwei Stereoisomere: 1 : 1

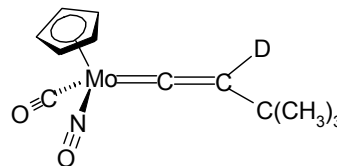


^1H NMR (400 MHz, Ethanol- d_5): = 5,90 und 5,92 (2 s, 1:1, 1H, C H), 5,83 und 5,81 (2 s, 1:1, 5H, Cp), 1,12 und 1,09 [2 s, 1:1, 9H, C(CH₃)₃].

^1H NMR (400 MHz, Toluol- d_8): = 5,79 und 5,78 (2 s, 1:1, 1H, C H), 5,18 und 5,16 (2 s, 1:1, 5H, Cp), 1,05 und 1,04 [2 s, 1:1, 9H, C(CH₃)₃].

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-deutero-3,3-dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-molybdän (14-*d*)

zwei Stereoisomere: 1 : 1

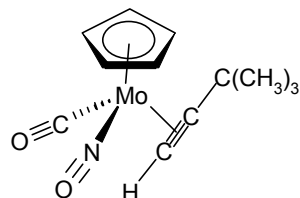


^1H NMR (400 MHz, Ethanol- d_6): = 5,82 und 5,81 (2 s, 1:1, 5H, Cp), 1,12 und 1,09 [2 s, 1:1, 9H, C(CH₃)₃].

^1H NMR (400 MHz, Toluol- d_8): = 5,18 und 5,16 (2 s, 1:1, 5H, Cp), 1,05 und 1,04 [2 s, 1:1, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

η^2 -(*tert*-Butylacetylen)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl-molybdän (39)

zwei Stereoisomere: 1 : 5

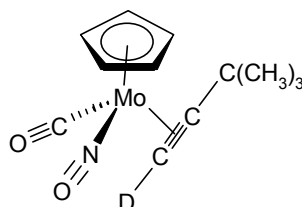


^1H NMR (400 MHz, Ethanol- d_5): = 6,19 und 6,09 (2 s, 1:5, 1H, C-CH), 5,69 und 5,60 (2 s, 5:1, 5H, Cp), 1,38 und 1,34 [2 s, 5:1, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

^1H NMR (400 MHz, Toluol- d_8): = 6,45 und 5,81 (2 s, 1:5, 1H, C-CH), 5,06 und 4,92 (2 s, 5:1, 5H, Cp), 1,30 und 1,26 [2 s, 1:5, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

η^2 -[(*tert*-Butyl)(deutro)acetylen]carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl-molybdän (39-*d*)

zwei Stereoisomere: 1 : 5



^1H NMR (400 MHz, Ethanol- d_6): = 5,69 und 5,60 (2 s, 5:1, 5H, Cp), 1,38 und 1,34 [2 s, 5:1, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

^1H NMR (400 MHz, Toluol- d_8): = 5,06 und 4,92 (2 s, 5:1, 5H, Cp), 1,30 und 1,26 [2 s, 1:5, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

2.2 Umsetzung von η^1 -Vinylidenkomplexen mit Inaminen

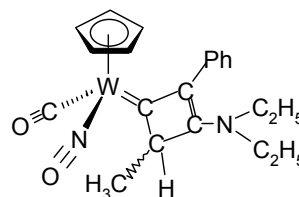
2.2.1 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (44a und 45a)

Zu einer gut gerührten orangen Lösung von 1,0 g (2,45 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex **17** in 20 ml THF wurde 1,0 g (9 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (**43a**) bei Raumtemperatur zugegeben. Nach der Zugabe verfärbte sich die Reaktionslösung nach Dunkelrot. Der Reaktion ließ sich IR-spektroskopisch durch das Verschwinden der für η^1 -Vinylidenkomplexe charakteristischen CO-Schwingung bei 2009 cm^{-1} verfolgen. Das Lösungsmittel und das überschüssige Inamin wurden nach 4 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkelrote Rohprodukt wurde anschließend mit *n*-Pentan / Diethylether (Mischungsverhältnis: 1:0 bis 1:2) bei 0 °C an Kieselgel chromatographiert, so dass Komplex **44a** in einer Ausbeute von 34% (433 mg) und Komplex **45a** in einer Ausbeute von 18% (240 mg) gewonnen werden konnten; beide Reinprodukte waren kristallin und dunkelrot.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (44a)

Dunkelrote Kristalle, Smp.: 98 °C Zersetzung

Ausbeute: 34%

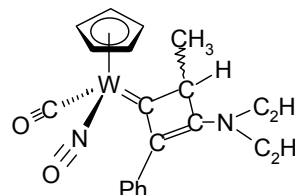


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): = 7,37-7,18 (m, 5H, Ph), 5,28 (s, 5H, Cp), 3,91 (q, $^3J = 6,8\text{ Hz}$, 1H), 3,29 (q, $^3J = 7,4\text{ Hz}$, 2H, NCH_2), 3,12-3,06 (m, 2H, NCH_2), 1,62 (d, $^3J = 6,8\text{ Hz}$, 3H, C(H)CH_3), 1,24 und 0,95 (2 t, $^3J = 7,1\text{ Hz}$, 6H, NCH_2CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3):	= 270,8 (C1), 228,7 (C=O), 163,7 (C3), 141,1 (C2), 137,5 (C_{ipso}), 129,6, 128,2, 128,12 (C_{arom}), 93,6 (Cp), 55,7(C4), 43,3, 41,9 (NCH_2), 18,7 (C(H)CH_3), 14,1, 13,0 (NCH_2CH_3).		
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 1905$ (CO, s), 1633 (NO, s) cm^{-1} .		
UV/vis	λ (log ϵ , Lösungsmittel) = 418 (3,415, CH_2Cl_2)		
MS (70 eV):	$m/z = 520$ [M^+ , ^{184}W], 492 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 462 [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NO}$].		
Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{21}\text{H}_{24}^{182}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. $m/z = 518,1301$ Gef. $m/z = 518,1301$		
CHN Analyse für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. C 48,50%	H 4,61%	N 5,39%
	Gef. C 48,42%	H 4,36%	N 5,23%

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (45a)

Dunkelrote Kristalle, Smp: 110 °C Zersetzung
Ausbeute: 18%



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 7,45-7,13 (m, 5H, Ph), 5,30 (s, 5H, Cp), 3,82 (q, $^3J = 7,6$ Hz, 1H), 3,26 (q, $^3J = 7,2$ Hz, 2H, NCH_2), 3,14-3,02 (m, 2H, NCH_2), 1,63 (d, $^3J = 7,6$ Hz, 3H, C(H)CH_3), 1,24 und 0,89 (zwei t, $^3J = 7,2$ Hz, 6H, NCH_2CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 270,8 (C1), 229,2 (C=O), 163,6 (C3), 141,3 (C2), 137,5 (C_{ipso}), 129,6, 128,2, 127,1 (C_{arom}), 93,6 (Cp), 56,8 (C4), 43,1, 41,9 (NCH_2), 19,4 (C(H)CH_3), 14,1, 13,0 (NCH_2CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1905 (CO, s), 1633 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/z = 520 [M^+ , ^{184}W], 492 [M^+ - CO], 462 [M^+ - CO - NO].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf Ber. m/z = 518,1301

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}^{182}\text{WN}_2\text{O}_2$ Gef. m/z = 518,1302

CHN Analyse für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. C 48,50%	H 4,61%	N 5,39%
	Gef. C 48,47%	H 4,42%	N 5,20%

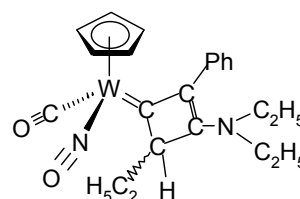
2.2.2 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (44b und 45b)

Die Synthese der Komplexe **44b** und **45b** erfolgte wie unter 2.2.1 beschrieben. Anstelle von 1-(Diethylamino)-1-propin (**43a**) wurde allerdings 1-(Diethylamino)-1-butin (**43b**) verwendet. Alle anderen Schritte waren analog 2.1.1 Man erhielt 391 mg **44b** (30%) und 221 mg **44b** (17%).

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (44b)

Dunkelrote Kristalle, Smp.: 108 °C Zersetzung

Ausbeute: 30%



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 7,44-7,11 (m, 5H, Ph), 5,28 (s, 5H, Cp), 4,01 (t, 3J = 3,8 Hz, 1H), 3,24 (q, 3J = 7,7 Hz, 2H, NCH_2), 3,08 (q, 3J = 6,6 Hz, 2H, NCH_2), 2,63-2,54 (m, 1H, CH_2CH_3), 1,89-1,78 (m, 1H, CH_2CH_3), 1,28 (t, 3J = 6,6 Hz, 3H, NCH_2CH_3), 0,94 (t, 3J = 6,6 Hz, 3H, CH_2CH_3), 0,89 (t, 3J = 7,7 Hz, 3H, NCH_2CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 268,7 (t, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ = 76,3 Hz, C1), 229,4 (t, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ = 102,7 Hz, C=O), 161,1 (C3), 143,0 (C2), 137,7 (C_{ipso}), 129,7, 128,2, 127,1 (C_{arom}), 93,4 (Cp), 61,8 (C4), 43,3, 42,0 (NCH_2), 22,7 (CH_2CH_3), 13,9, 13,0 (NCH_2CH_3), 8,6 (CH_2CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1901 (CO, s), 1623 (NO, s) cm^{-1} .

UV/vis λ (log ϵ , Lösungsmittel) = 417 (4,350, CH_2Cl_2)

MS (70 eV): m/z = 534 [M^+ , ^{184}W], 506 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 476 [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NO}$].

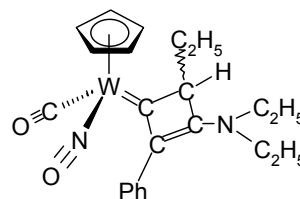
Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{22}\text{H}_{26}^{182}\text{W N}_2\text{O}_2$ Ber. m/z = 532,1476
Gef. m/z = 532,1441

CHN Analyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. C 49,45%	H 4,90%	N 5,24%
	Gef. C 49,25%	H 4,76%	N 5,23%

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (45b)

Dunkelrote Kristalle, Smp.: 103 °C Zersetzung

Ausbeute: 17%



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 7,42-7,13 (m, 5H), 5,27 (s, 5H, Cp), 4,05-3,99 (m, 1H), 3,34-3,01 (m, 4H, NCH_2), 2,49-2,39 (m, 1H, CH_2CH_3), 1,95-1,85 (m, 1H, CH_2CH_3), 1,24 (t, $^3J = 8,4$ Hz, 3H, NCH_2CH_3), 0,92 (t, $^3J = 6,9$ Hz, 3H, NCH_2CH_3), 0,92 (t, $^3J = 7,4$ Hz, 3H, CH_2CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 270,1 (C1), 229,6 (C=O), 165,6, 161,1 (C3), 143,0, 137,6 (C2), 133,2, 132,3 (C_{ipso}), 129,7, 128,7, 128,2, 128,1, 127,2, 126,3 (C_{arom}), 93,5 (Cp), 60,2, 59,1 (C4), 43,6, 42,1, 41,6 (NCH_2), 22,9, 21,2 (CH_2CH_3), 13,9, 13,1 (NCH_2CH_3), 8,6, 8,2 (CH_2CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1901$ (CO, s), 1628 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 534$ [M^+ , ^{184}W], 506 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 476 [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NO}$].

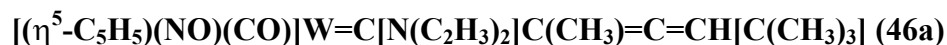
Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{22}\text{H}_{26}^{182}\text{WN}_2\text{O}_2$ Ber. $m/z = 532,1476$
Gef. $m/z = 532,1471$

CHN Analyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. C 49,45%	H 4,90%	N 5,24%
	Gef. C 49,31%	H 4,70%	N 5,28%

2.2.3 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})]\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (46a)

Bei Raumtemperatur wurde eine gut gerührte Lösung von 0,95 g (2,45 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex **16** in 20 ml THF mit 1,0 g (9 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (**43a**) versetzt und auf 55 °C erhitzt. Nach der Zugabe von (**43a**) färbte sich die Reaktionsmischung von Orange nach Dunkelrot. Der Reaktion ließ sich IR-spektroskopisch durch das Verschwinden der für η^1 -Vinylidenkomplex charakteristischen CO-Schwingung bei 2000 cm^{-1} verfolgen. Nach 6 h Reaktionszeit bei einer Temperatur von 55 °C war die Reaktion beendet, das Lösungsmittel und das überschüssige Inamin wurden bei Raumtemperatur im

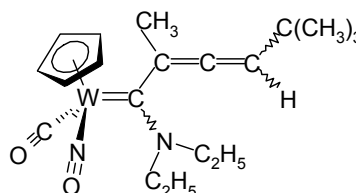
Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkelrote Rückstand wurde anschließend mit *n*-Pentan / Diethylether 10:1 an Kieselgel chromatographiert. Der Komplex **46a** konnte in einer Ausbeute von 57% (698 mg) als oranger Feststoff erhalten werden.



Orange Kristalle, Smp.: 105-106 °C

Ausbeute: 57%

Zwei Stereoisomere: 3 : 2 (bei -30°C)



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , -30°C): = 5,58 und 5,56 (zwei s, 2:3, 5H, Cp), 5,31 und 4,98 (zwei q, 3:2, $^5J = 3,0$ Hz und $^5J = 2,9$ Hz, 1H, H), 3,97-3,50 (m, 4H, NCH_2), 1,72 und 1,69 (zwei d, 3:2, $^5J = 3,0$ Hz und $^5J = 2,9$ Hz, 3H, CH_3), 1,28 (t, $^3J = 7,1$ Hz 3H, NCH_2CH_3), 1,21 (m, 3H, NCH_2CH_3), 0,96 und 0,92 (zwei s, 3:2, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , -30°C): = 251,6 und 250,9 ($\text{W}=\text{C}$), 235,3 und 233,0 ($\text{C}=\text{O}$), 195,3 und 192,9 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 110,9 und 110,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)$), 104,7 und 103,9 (CH), 94,8 und 94,7 (Cp), 52,0, 51,9, 48,1 und 47,8 (NCH_2), 33,2 und 33,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30,0 und 29,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23,2 und 19,9 (CCH_3), 15,8, 14,9, 12,6 und 12,4 (NCH_2CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1907$ (CO, s), 1567 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 500$ [M^+ , ^{184}W], 472 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 442 [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NO}$].

Hochauflöstes MS bezogen auf $\text{C}_{19}\text{H}_{28}^{182}\text{WN}_2\text{O}_2$ Ber. $m/z = 498,16329$
Gef. $m/z = 498,16138$

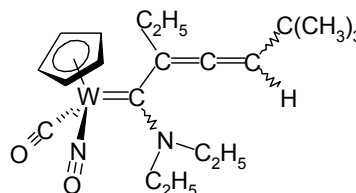
CHN Analyse für $C_{19}H_{28}WN_2O_2$	Ber. C 45,61%	H 5,64%	N 5,59%
	Gef. C 45,57%	H 5,59%	N 5,82%

2.2.4 Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)(NO)(CO)]W=C[N(C_2H_5)_2]C(C_2H_5)=C=CH[C(CH_3)_3]$ (**46b**)

Die Synthese des Komplexes **46b** erfolgte gemäß der Synthesevorschrift unter 2.2.3; anstelle von 1-(Diethylamino)-1-propin (**43a**) wurde allerdings 1-(Diethylamino)-1-butin (**43b**) eingesetzt. Alle anderen Schritte waren analog. Man erhielt 566 mg **46b**, was einer Ausbeute von 45% entspricht.

$[(\eta^5-C_5H_5)(NO)(CO)]W=C[N(C_2H_5)_2]C(C_2H_5)=C=CH[C(CH_3)_3]$ (**46b**)

Orange Kristalle, Smp.: 106-108 °C
 Ausbeute: 45%
 Zwei Stereoisomere: 3 : 2 (bei -23°C)



1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, -23°C): δ = 5,61 und 5,60 (zwei s, 2:3, 5H, Cp), 5,52 und 5,19 (zwei t, 3:2, 5J = 4,0 Hz, 1H), 4,12-3,46 (m, 4H, NCH_2), 2,26-1,71 (m, 2H, CH_2), 1,26-1,35 (m, 6H, NCH_2CH_3), 1,04 und 0,99 (zwei s, 3:2, 9H, $C(CH_3)_3$), 0,93 (m, 3H, CH_2CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, -23°C): δ = 252,7 und 252,4 (W=C), 234,3 und 235,0 (CO), 194,6 und 191,0 ($C=C=C$), 118,9 und 117,5 ($C(C_2H_5)$), 107,6 und 106,7 (CH), 94,8 und 94,6 (Cp), 52,0, 51,3 und 47,9 (NCH_2), 33,2 und 33,1 ($C(CH_3)_3$), 30,1 und 29,9 ($C(CH_3)_3$), 28,3 und 24,2 (CCH_2CH_3), 15,7 und 15,0 (CCH_2CH_3), 12,7, 12,4, 11,7 und 11,3 (NCH_2CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1907 (CO, s), 1570 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 514 [M^+, ^{184}\text{W}], 486 [M^+ - \text{CO}], 456 [M^+ - \text{CO} - \text{NO}]$.

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{20}\text{H}_{30}^{182}\text{WN}_2\text{O}_2$ Ber. $m/z = 512,1789$
Gef. $m/z = 512,1808$

CHN Analyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. C 46,70%	H 5,88%	N 5,44%
	Gef. C 46,67%	H 6,04%	N 5,42%

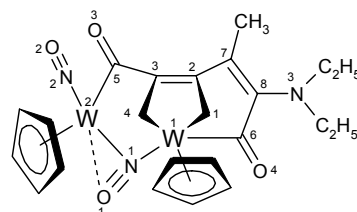
2.2.5 Darstellung des binuklearen Komplexes 48

Bei Raumtemperatur wurden zu einer gut gerührten Lösung von 1,0 g (3 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) in 10 ml THF 1,0 g (9 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (**43a**) in 15 ml THF getropft. Innerhalb der Zutropfzeit von 4 h verfärbte sich die orange Lösung des η^1 -Vinylidenkomplexes (**47**) nach Tiefrot. Nach einstündigem Rühren dieser Reaktionslösung bei Raumtemperatur, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkelrote Rückstand wurde mit 50 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend mit *n*-Pentan / Diethylether (Mischungsverhältnis: 1:0 bis 1:4) bei 0 °C an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Der Komplex **48** konnte so in einer Ausbeute von 45% (576 mg) in Form dunkelroter Kristalle gewonnen werden.

binuklearer Komplex 48

Dunkelrote Kristalle, Smp.: 105 °C Zersetzung

Ausbeute: 45%



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 6,02 und 5,77 (zwei s, 1:1, 10H, zwei Cp), 3,04 (d, $^2J = 3,2$ Hz, 1H, C(4)**H**), 2,95-2,82 (m, 4H, NCH_2), 2,48 (s, 3H, CH_3), 1,85 (d, $^2J = 3,2$ Hz, 1H, C(4)**H**), 1,43 (d, $^2J = 1,2$ Hz, 1H, C(1)**H**), 0,92 (t, $^3J = 7,2$ Hz, 6H, NCH_2CH_3), 0,84 (d, $^2J = 1,2$ Hz, 1H, C(1)**H**)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 258,6 (C6), 248,0 (C5), 174,1 (C8), 163,8 (C3), 157,1 (C7), 129,1 (C2), 104,1 und 102,4 (Cp), 47,5 (C4), 46,9 (NCH_2), 45,9 (C1), 20,7 (CH_3), 14,5 (NCH_2CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1609 und 1595 (CO), 1563 (NO) cm^{-1} .

CHN Analyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. C 35,54%	H 3,50%	N 5,41%
	Gef. C 35,93%	H 3,32%	N 5,40%

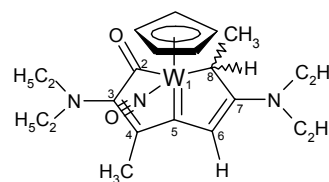
2.2.6 Darstellung des bicyclischen Carben Komplexes 49

1,0 g (9 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (**43a**) wurden in 10 ml THF gelöst und bei gutem Rühren innerhalb von 4 h mit einer Lösung von 1,0 g (3 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) in 15 ml THF versetzt. Nach dem Zutropfen wurde die Reaktionslösung noch 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt, das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und das dunkelrote Rohprodukt mit 50 ml *n*-Pentan gewaschen. Die säulenchromatographische Reinigung bei 0 °C an Kieselgel anfangs mit dem Eluentengemisch *n*-Pentan / Diethylether 1:0 bis 0:1 und dann mit Diethylether / Methanol 1:0 bis 1:1 lieferte Komplex **49** in einer Ausbeute von 41% (682 mg) als dunkelrotes Öl.

bicyclischer Carbenkomplex 49

Dunkelrotes Öl

Ausbeute: 41%



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 7,16 (t, $^3J(^{183}\text{W}-^1\text{H}) = 6,0$ Hz, 1H, C(6)H), 5,50 (s, 5H, Cp), 3,82-3,16 (m, 9H, NCH_2 und C(8)H), 2,03 (s, 3H, CH_3), 1,54 (d, $^3J = 4,4$ Hz, 3H, CH_3), 1,40-1,28 (m, 6H, NCH_2CH_3), 1,11 (t, $^3J = 8,9$ Hz, 6H, NCH_2CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 253,5 (t, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 42,0$ Hz, C=O), 225,3 (t, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 47,1$ Hz, C5), 185,7 (C7), 165,4 (C3), 143,7 (C4), 117,0 (C6), 99,7 (Cp), 47,3, 45,1 und 44,6 (NCH_2), 38,9 (C8), 24,7 ($\text{C}(10)\text{H}_3$), 14,6, 14,4 und 14,0 (NCH_2CH_3), 13,7 ($\text{C}(9)\text{H}_3$)

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1613$ (NO, s), 1541 (C=O, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 555$ [M^+ , ^{184}W]

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{22}\text{H}_{33}^{182}\text{WN}_3\text{O}_2$
Ber. $m/z = 553,2047$
Gef. $m/z = 553,2047$

CHN Analyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{WN}_3\text{O}_2$	Ber. C 47,58%	H 5,99%	N 7,57%
	Gef. C 47,31%	H 5,59 %	N 7,90%

2.3 Umsetzung von η^1 -Vinylidenkomplexen mit Enaminen und Umsetzung von Acetylidkomplexen mit Iminium-Ionen

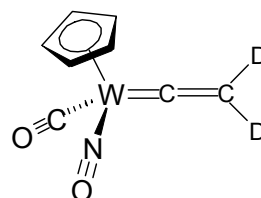
2.3.1 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(deuterovinyliden)nitrosyl-wolfram (**47-d₂**)

5,2 ml (36 mmol) Trimethylsilylacetylen in 80 ml THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 24 ml (36 mmol) einer 1,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Diese Lithiumtrimethylsilylacetylid-Lösung dann langsam zu einer auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung des Wolframkomplexes 8,0 g (24 mmol) $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2(\text{NO})\text{W}]$ (**9**) in 220 ml THF getropft, deren Farbe sich daraufhin von Orange nach Tiefgrün färbte. Nachdem die Reaktionslösung 3 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt worden war, wurden 4,5 ml (36 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben und weitere 6 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die nun tiefrote Reaktionslösung wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 40 ml einer gesättigten, NaHCO_3 -Lösung in D_2O versetzt; nachdem die Temperatur der Lösung auf Raumtemperatur angestiegen war, wurde das THF unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Zur Aufarbeitung wurde der Rückstand mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Diethylethers unter Vakuum ergab die Chromatographie des dunkelroten festen Rohproduktes an Kieselgel mit *n*-Pentan als Eluens 5,2 g (64%) Komplex **47-d₂** als orangen Feststoff.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(deuterovinyliden)nitrosyl-wolfram (**47-d₂**)

Orange Kristalle, Smp.: $83\text{--}84\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 64%



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,88$ (s, Cp)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 341,5$ (C), $209,7$ (CO), $112,5$ (m, C), $96,2$ (Cp).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1999$ (CO, s), 1628 (NO, s), 1590 (C=C, s) cm^{-1} .

2.3.2 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden)ethyliden]-nitrosyl-wolfram (58a)

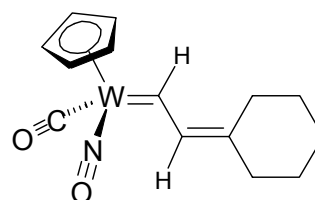
Zu einer gerührten orangen Lösung von 0,5 g (1,5 mmol) η^1 -Vinylidenkomplexe $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (47) in 10 ml THF wurde eine Lösung von 0,23 g (1,5 mmol) Pyrrolidin-1-(1-cyclohexen) (57a) in 4 ml THF zugegeben. Nach der Zugabe färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot. Die Reaktion ließ sich IR-spektroskopisch durch das Verschwinden der für η^1 -Vinylidenkomplex charakteristischen CO-Schwingung bei 2000 cm^{-1} verfolgen. Die Reaktion war nach 1 h Stunde beendet, so dass das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt wurde. Aus dem erhaltenen dunkelroten festen Rückstand wurden anschließend durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan / Diethylether als Eluens (Mischungsverhältnis: 10:0 bis 10:1) 335 mg (54%) orangefarbene Kristalle des Komplexes 58a rein gewonnen.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (58a)

Orange Kristalle, Smp.: 150 °C Zersetzung

Ausbeute: 54%

Zwei Stereoisomere: 8 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 15,03 und 14,20 (zwei d, 1:8, $^3J = 14,7\text{ Hz}$, $^3J = 13,2\text{ Hz}$, 1H, C H), 8,04 und 7,21 (zwei d, 8:1, $^3J = 13,2\text{ Hz}$, $^3J = 14,7\text{ Hz}$, 1H, C H), 5,91 und 5,90 (zwei s, 8:1, 5H, Cp), 2,28-1,94 (m, 4H, $(-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-)$), 1,74-1,44 (m, 6H, $(-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-)$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 274,4 (C), 214,2 (CO), 144,5 (C), 142,7 und 142,0 (C), 97,2 und 96,3 (Cp), 38,3, 37,8, 30,4, 30,2, 28,5, 28,3, 27,7, 26,8 $(-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-)$.

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1981$ (CO, s), 1586 und 1567 (NO, s) cm^{-1} .

IR (CaF_2 ; -64°C ; THF) $\tilde{\nu} = 1973$ (CO, s), 1606 und 1575 (NO, s) cm^{-1} .

UV/vis λ_{\max} (log ϵ , Lösungsmittel) = 374 (3,913, THF), mit einem Schulter bei 340 nm

MS (70 eV): m/z = 415 [M^+ , ^{184}W], 387 [$M^+ - \text{CO}$].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{14}\text{H}_{17}^{182}\text{WNO}_2$ Ber. m/z = 413,0741
Gef. m/z = 413,0743

CHN Analyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{WNO}_2$	Ber. C 40,50%	H 4,12%	N 3,37%
	Gef. C 40,07%	H 3,90%	N 3,44%

2.3.3 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclopentyliden)ethyliden]-nitrosyl-wolfram (**58b**)

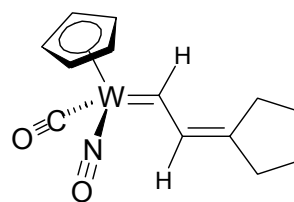
Die Darstellung von **58b** verlief analog Abschnitt 2.3.2 Anstelle von Pyrrolidin-1-(1-cyclohexen) wurden 0,21 g (1.5 mmol) Pyrrolidin-1-(1-cyclopenten) (**57b**) verwendet. 306 mg (51%) Komplex **58b** wurden in Form oranger Kristalle erhalten.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclopentyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**58b**)

Orange Kristalle, Smp.: 130 °C Zersetzung

Ausbeute: 51%

Zwei Stereoisomere: 7 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 14,68 und 13,87 (zwei d, 1:7, 3J = 14,8 Hz, 3J = 13,2 Hz, 1H, C H), 8,18 und 7,35 (zwei d, 7:1, 3J = 13,2 Hz, 3J = 14,8 Hz, 1H, C H), 5,93 und 5,92 (zwei s, 7:1, 5H, Cp), 2,12-2,03 (m, 4H, $(-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-)$), 1,76-1,64 (m, 4H, $(-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-)$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 276,3 (C), 214,3 (CO), 150,0 (C), 141,7 und 141,0 (C), 97,3 und 97,1 (Cp), 34,7, 34,5, 31,1, 30,8, 25,9, 25,8, 25,7 ($-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1965$ (CO, s), 1571 und 1561 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 401$ [M^+ , ^{184}W], 373 [$\text{M}^+ - \text{CO}$].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{13}\text{H}_{15}^{182}\text{WNO}_2$ Ber. $m/z = 399,0585$
Gef. $m/z = 399,0591$

CHN Analyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{WNO}_2$	Ber. C 38,92%	H 3,76%	N 3,49%
	Gef. C 39,27%	H 4,04%	N 3,34%

2.3.4 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(3-ethyl-2-pentenyliden]nitrosyl-wolfram (**58c**)

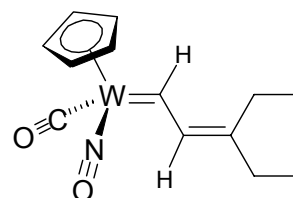
Die Darstellung von **58c** verlief analog Abschnitt 2.3.2 Anstelle von Pyrrolidin-1-(1-cyclohexen) wurden aber 0,21 g (1.5 mmol) Pyrrolidin-1-[3-(2-penten)] (**57c**) verwendet. 365 mg (60%) Komplex **66c** wurde als orangefarbene Kristalle erhalten.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(3-ethyl-2-pentenyliden]nitrosyl-wolfram (**58c**)

Orange Kristalle, Smp.: 140 °C Zersetzung

Ausbeute: 60%

Zwei Stereoisomere: 7 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 14,93 und 14,10 (zwei d, 1:7, $^3J = 14,7$ Hz, $^3J = 13,1$ Hz, 1H, C H), 7,98 und 7,14 (zwei d, 7:1, $^3J = 13,1$ Hz, $^3J = 14,7$ Hz, 1H, C H), 5,84 und 5,83 (zwei s, 7:1, 5H, Cp), 2,13-1,91 (m, 4H, zwei CH_2), 1,05 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 3H, CH_3), 0,90 und 0,89 (zwei t 1:7, $^3J = 7,5$ Hz and $^3J = 7,6$ Hz, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 275,2 (C), 214,0 (CO), 147,3 (C), 143,5 (t, $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 5,1$ Hz) und 142,6 (C), 97,5 und 97,3 (Cp), 30,6, 30,4, 24,8, 24,5 (CH_2), 13,2, 13,1, 12,1 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1978$ (CO, s), 1596 und 1575 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 403$ [M^+ , ^{184}W], 375 [$\text{M}^+ - \text{CO}$].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf Ber. $m/z = 401,0741$

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}^{182}\text{WNO}_2$ Gef. $m/z = 401,0769$

CHN Analyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{WNO}_2$	Ber. C 38,73%	H 4,25%	N 3,47%
	Gef. C 38,34%	H 4,27%	N 3,20%

2.3.5 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-(2-methylpropyl)-5-methyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (**58d**)

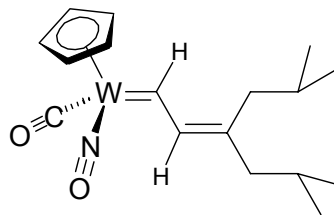
58d wurde gemäß Abschnitt 2.3.2 hergestellt, wobei anstelle von Pyrrolidin-1-(1-cyclohexen) 0,29 g (1.5 mmol) Pyrrolidin-1-[4-(2,6-dimethyl-3-hepten)] (**57d**) verwendet wurden; die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. 344 mg (50%) Komplex **58d** konnten als orange Kristalle gewonnen werden.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-(2-methylpropyl)-5-methyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (58d)

Orange Kristalle, Smp.: 160 °C Zersetzung

Ausbeute: 50%

Zwei Stereoisomere: 30 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 14,95 und 14,07 (zwei d, 1:30, $^3J = 12,0$ Hz, $^3J = 13,1$ Hz, 1H, C H), 8,04 und 7,26 (zwei d, 30:1, $^3J = 13,1$ Hz, $^3J = 12,0$ Hz, 1H, C H), 5,84 und 5,82 (zwei s, 30:1, 5H, Cp), 1,85-1,75 (m, 5H, zwei CH_2 und ein CH), 1,71-1,61 (m, 1H, CH), 0,84-0,75 (m, 12 H, vier CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 275,5 (C), 214,0 (CO), 147,3 (t, $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 5,1$ Hz) und 146,6 (C), 142,3 (C), 97,5 und 97,2 (Cp), 48,0, 47,5, 40,6, 40,5 (CH_2), 27,3, 26,6 (CH), 23,0, 22,9, 22,8, 22,7, 22,6, 22,5, 22,3 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1989$ und 1976 (CO, s), 1568 und 1562 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 459$ [M^+ , ^{184}W], 431 [$\text{M}^+ - \text{CO}$].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{17}\text{H}_{25}^{182}\text{WNO}_2$ Ber. $m/z = 457,1367$
Gef. $m/z = 457,1383$

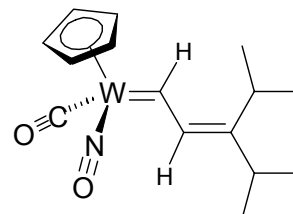
CHN Analyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{WNO}_2$	Ber. C 44,46%	H 5,48%	N 3,05%
	Gef. C 44,10%	H 5,72%	N 2,62%

2.3.6 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-isopropyl-4-methyl-2-pentenyliden]nitrosylwolfram (**58e**) und des tricyclischen Aminocarbenkomplexes **61**

Zu einer gerührten orangen Lösung von 0,5 g (1,5 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) in 15 ml THF wurden bei Raumtemperatur 1,0 g (6 mmol) Pyrrolidin-1-[3-(2,4-dimethyl-2-penten)] (**57e**) zugegeben. Nach der Zugabe färbte sich die Reaktionslösung langsam dunkelrot. Der Reaktion wurde IR-spektroskopisch durch das Verschwinden der für η^1 -Vinylidenkomplex charakteristischen CO-Schwingung bei 2000 cm^{-1} verfolgt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem erhaltenen Rückstand konnten durch Chromatographie an Kieselgel mit zunächst 1:0 *n*-Pentan / Diethylether mit zunehmende Anteil an Diethylether bis *n*-Pentan / Diethylether 7:3 238 mg (37%) Komplexe **58e** und 85 mg (12%) feuchtigkeitsempfindlicher, tricyclischer Aminocarbenkomplex **61** rein isoliert werden. Beide Verbindungen waren orange Feststoffe.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-isopropyl-4-methyl-2-pentenyliden]nitrosyl-wolfram (**58e**)

Orange Kristalle, Smp.: 180 °C Zersetzung
 Ausbeute: 37%
 Zwei Stereoisomere: 15 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 15,12 und 14,29 (zwei d, 1:15, $^3J = 12,0\text{ Hz}$, $^3J = 13,2\text{ Hz}$, 1H, C H), 8,11 und 7,28 (zwei d, 15:1, $^3J = 13,2\text{ Hz}$, $^3J = 12,0\text{ Hz}$, 1H, C H), 5,91 und 5,89 (zwei s, 15:1, 5H, Cp), 3,19-3,12 und 3,04-2,93 (zwei m, 1:15, 1H, CH), 2,50-2,40 (m, 1H, CH), 1,14, 1,13, 1,09 und 1,08 (vier d, 15:15:1:1, $^3J = 7,0\text{ Hz}$, $^3J = 7,3\text{ Hz}$, $^3J = 6,9\text{ Hz}$ and $^3J = 7,0\text{ Hz}$, 6 H, zwei CH_3), 1,01 und 1,00 (zwei d, 1:1, $^3J = 6,9\text{ Hz}$, $^3J = 6,9\text{ Hz}$, 6H, zwei CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 274,5 (C), 214,2 (t, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 102,5$ Hz) und 214,7 (CO), 154,8 und 154,9 (C), 141,7 (t, $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 9,8$ Hz) und 140,7 (C), 97,5 und 97,3 (Cp), 30,4, 30,3, 29,8, 29,4 (CH), 23,4, 23,3, 23,2, 20,8, 20,7, 20,5, 20,4 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1968$ (CO, s), 1594 und 1564 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 431$ [M^+ , ^{184}W], 403 [$\text{M}^+ - \text{CO}$].

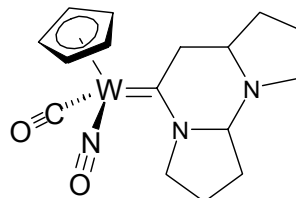
Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{15}\text{H}_{21}^{182}\text{WNO}_2$ Ber. $m/z = 429,1054$
Gef. $m/z = 429,1084$

CHN Analyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{WNO}_2$	Ber. C 41,78%	H 4,91%	N 3,25%
	Gef. C 41,33%	H 4,72%	N 3,70%

Tricyclischer Carbenkomplex 61

Orange Kristalle, Smp.: 56 °C Zersetzung

Ausbeute: 12 %



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 5,59 (s, 5H, Cp), 4,00-3,78 (m, 4H, NCH_2), 3,61-3,35 (m, 4H, zwei CH und CH_2), 2,14-1,72 (8H, vier CH_2).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 251,0 (C), 235,2 (CO), 133,15 (C8), 93,9 (Cp), 66,6 (C9), 59,9 (C14), 47,4 (C11), 45,5 (C10), 37,6 (C13), 26,2 (C16), 26,0 (C15), 24,6 (C12).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1899$ (CO, s), 1560 (NO, s) cm^{-1} .

CHN Analyse für C ₁₆ H ₂₁ WN ₃ O ₂	Ber. C 40,78%	H 4,49%	N 8,92%
	Gef. C 40,98%	H 4,12%	N 8,50%

2.3.7 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-deutero-2-(2'-deuterocyclopentyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (64)

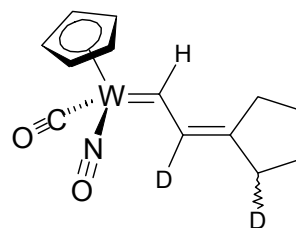
Die Darstellung von **64** gelang nach der Synthesevorschrift in Abschnitt 2.3.3 Anstelle des η^1 -Vinylidenkomplexes **47** wurden aber 0,5 g (1.5 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex **47-d₂** eingesetzt, so dass 314 mg (52%) Komplex **64** als orangefarbene Kristalle anfielen.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-deutero-2-(2'-deuterocyclopentyliden)ethyliden]-nitrosyl-wolfram (64)

Orange Kristalle, Smp.: 126 °C Zersetzung

Ausbeute: 43%

Zwei Stereoisomere: 10 : 1



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): = 14,65 und 13,83 (zwei s, 1:10, 1H, C H), 5,91 und 5,89 (zwei s, 5:1, 5H, Cp), 2,12-2,03 (m, 3H, (-CHD-(CH₂)₂-CH₂-)), 1,76-1,64 (m, 4H, (-CHD-(CH₂)₂-CH₂-)).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): = 276,2 (C), 214,3 (CO), 149,8 (C), 141,6 und 141,0 (C), 97,3 und 97,1 (Cp), 34,7, 34,4, 31,1, 30,8, 25,9, 25,8, 25,7 (-CHD-(CH₂)₂-CH₂-).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1965 (CO, s), 1568 (NO, s) cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z = 403 [M⁺, ¹⁸⁴W], 375 [M⁺ - CO].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf Ber. m/z = 401,0708

C₁₃H₁₃D₂¹⁸²WNO₂ Gef. m/z = 401,0680

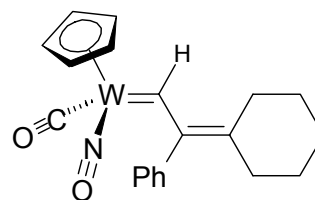
CHN Analyse für C ₁₃ H ₁₃ D ₂ WNO ₂	Ber. C 38,73%	H 3,75%	N 3,47%
	Gef. C 39,16%	H 3,34%	N 3,18%

2.3.8 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden-2-phenyl)ethyliden]nitrosyl-wolfram (67a)

Eine orange Lösung von 0,61 g (1,5 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex [(η^5 -Cp)(CO)(NO)W=C=CHPh] (**17**) in 15 ml THF wurde bei -78°C mit 1 ml (1,5 mmol) einer 1,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Die Farbe der Lösung wechselte innerhalb weniger Sekunden von Orange nach Tiefgrün. Nach 20 Minuten wurden dieser Mischung bei -78°C 0,38 g (1,5 mmol) Iminium-Ion **66a** zugefügt, wobei die Farbe langsam nach Rotbraun wechselte. Man rührte noch 40 min bei -78°C nach, entfernte dann das Kühlbad und ließ langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach insgesamt 4 h wurde das THF bei Raumtemperatur in Vakuum vollständig entfernt. Aus dem dunkelroten Rohprodukt konnten durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan / Diethylether (Mischungsverhältnis: 10:2) als Eluens 227 mg (31%) Carbenkomplex **67a** als dunkelrote Kristalle rein gewonnen werden.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden-2-phenyl)ethyliden]nitrosyl-wolfram (67a)

Dunkelrote Kristalle, Smp. 125°C Zersetzung
 Ausbeute: 31%
 Zwei Stereoisomere: 8 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): = 15,47 und 14,38 (zwei s, 1:8, 1H, C H), 7,43-7,09 (m, 5H, Ph), 5,88 und 5,21 (zwei s, 8:1, 5H, Cp), 2,55-2,31 (m, 2H, CH₂), 1,90-1,45 (m, 8H, CH₂).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 273,7 und 273,4 (C), 215,0 und 214,9 (CO), 152,8 (C), 145,1 und 143,7 (C), 142,3 (C_{ipso}), 130,6, 129,6, 128,3, 126,4, 125,8 (C_{arom}), 97,5 und 97,0 (Cp), 34,3, 34,0, 32,7, 32,4, 28,5, 28,3, 26,7, 26,6(CH_2).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1993 (CO, s), 1597 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/z = 491 [M^+ , ^{184}W], 463 [M^+ - CO].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{20}\text{H}_{21}^{182}\text{WNO}_2$ Ber. m/z = 489,1054
Gef. m/z = 489,1027

CHN Analyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{WNO}_2$	Ber. C 48,90%	H 4,30%	N 2,85%
	Gef. C 48,83%	H 3,95%	N 3,05%

2.3.9 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-methyl-2-butenyliden]nitrosyl-wolfram (**67b**)

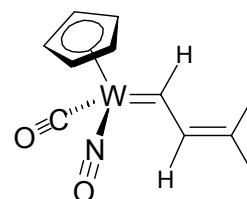
Eine orange Lösung von 0,5 g (1,5 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) in 15 ml THF wurde unter gutem Rühren bei -78°C mit 1 ml (1,5 mmol) einer 1,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Die Farbe der Lösung wechselte dabei nach wenigen Sekunden von Orange nach Tiefgrün. Nach 10 Minuten wurden bei -78°C 0,32 g (1,5 mmol) Iminium-Ion **66b** hinzugegeben, wobei die Farbe langsam nach Rotbraun wechselte. Man rührte noch 40 min bei -78°C nach, entfernte das Kühlbad und ließ dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach insgesamt 4 h Reaktionszeit wurde das THF bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen und der erhaltene dunkelrote Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan / Diethylether als Eluens (Mischungsverhältnis 10:1) gereinigt. Man erhielt 298 mg Carbenkomplex **67b** als orangerote Kristalle, was einer Ausbeute von 53% entspricht.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-methyl-2-butenyliden]nitrosyl-wolfram (67b)

Orange Kristalle, Smp.: 144 °C Zersetzung

Ausbeute: 53%

Zwei Stereoisomere: 15 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 14,91 und 14,07 (zwei d, 1:15, $^3J = 12,0$ Hz, $^3J = 12,0$ Hz, 1H, C H), 8,10, 8,06 und 7,26 (drei m, 15:15:1, 1H, C H), 5,92 und 5,90 (zwei s, 15:1, 5H, Cp), 1,68, 1,66, 1,64, 1,58 (vier s, 15:1:1:15, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 274,9 (C), 214,0 (CO), 145,8 und 145,1 (C), 136,6 (C), 97,4 und 97,2 (Cp), 26,6, 26,5, 19,4 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1971$ (CO, s), 1598 und 1575 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 375$ [M^+ , ^{184}W], 347 [$\text{M}^+ - \text{CO}$].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{11}\text{H}_{13}^{182}\text{WNO}_2$ Ber. $m/z = 373,0428$
Gef. $m/z = 373,0401$

CHN Analyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{WNO}_2$	Ber. C 35,22%	H 3,49%	N 3,73%
	Gef. C 35,04%	H 3,20%	N 3,64%

2.3.10 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-methyl-2-pentenyliden]-nitrosyl-wolfram (67c)

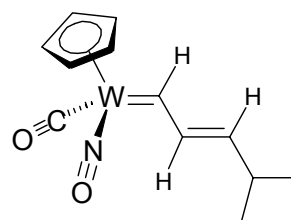
Die Darstellung von **67c** verlief analog Abschnitt 2.3.7 Anstelle von **66b** wurden aber 0,34 g (1,5 mmol) Iminium-Ion **66c** verwendet. 239 mg (41%) Komplex **67c** wurden als orange Kristalle erhalten.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-methyl-2-pentenyliden]nitrosyl-wolfram (67c)

Orange Kristalle, Smp.: 115 °C Zersetzung

Ausbeute: 41%

Zwei Stereoisomere: 23 : 1



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 14,51(d) und 13,72 (d, $^3J = 12,3$ Hz) (1:23, 1H, C H), 8,05 (dd, $^3J = 12,3$ Hz und 14,6 Hz) und 7,20 (23:1, C H), 5,94 und 5,91 (zwei s, 1:23, 5H, Cp), 5,64 (dd, $^3J = 14,6$ Hz und $^3J = 7,4$ Hz 1H, C H), 2,27 (m, 1H, CH), 1,08 und 1,06 (zwei d, $^3J = 6,5$ Hz, 1:1, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 283,5 (C), 213,2 (CO), 146,2 (t, $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 6,0$ Hz) und 145,6 (C), 144,0 und 143,5 (t, $^3J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 4,6$ Hz) (C), 97,5 und 97,4 (Cp), 31,1 (CH), 21,6 und 21,5 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1986$ (CO, s), 1575 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 389$ [M^+ , ^{184}W], 361 [$\text{M}^+ - \text{CO}$].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{12}\text{H}_{15}^{182}\text{WNO}_2$

Ber. $m/z = 387,0586$

Gef. $m/z = 387,0574$

CHN Analyse für C ₁₂ H ₁₅ WNO ₂	Ber. C 37,04%	H 3,88%	N 3,59%
	Gef. C 37,35%	H 3,51%	N 3,83%

2.3.11 Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (67d) und Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-1-(N-pyrrolidino)-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (68)

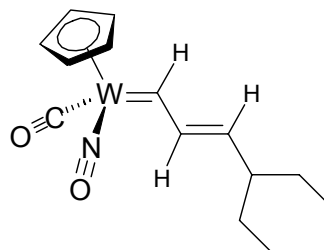
Die Experimentdurchführung verlief analog Abschnitt 2.3.7 Anstelle von **66b** wurden allerdings 0,38 g (1,5 mmol) Iminium-Ion **66d** verwendet. Die Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit *n*-Pentan / Diethylether (Mischungsverhältnis: 1:0 bis 10:3) ergab als erste Fraktion 350 mg Komplex **67d** als orangen Feststoff und 102 mg (14%) Aminocarbenkomplex **68** als rotes Öles. Das Auskristallisieren des orangen Feststoffs aus *n*-Pentan / Diethylether 5:1 ergab 225 mg (36%) Komplex **67d** als Orangerote Kristalle. Wegen geringe menge von einer von zwei Stereoisomere von Komplex **67d**, es wurde nur eine Romare, welche im höhere Konzentration ist, auskristallisiert.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (67d)

Orangerote Kristalle, Smp.: 124 °C Zersetzung

Ausbeute: 36%

Zwei Stereoisomere: 30 : 1



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): = 13,72(d) und 14,60 (d, ³J = 12,3 Hz) (1:30, 1H, C H), 8,01 (dd, ³J = 12,3 Hz und ³J = 14,5 Hz, 1H, C H), 5,92 und 5,90 (zwei s, 30:1, 5H, Cp), 5,45 (dd, ³J = 14,5 Hz und ³J = 9,8 Hz, 1H, C H), 1,83(m, 1H, CH), 1,56-1,24 (m, 4H, CH₂), 0,90-0,83 (m, 6H, CH₃).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 283,2 (C), 213,2 (CO), 149,1 und 148,6 (C), 141,8 und 141,3 (C), 97,4 (Cp), 46,2 und 45,9 (CH), 27,5, 27,0, 26,8, 26,7 (CH_2), 11,8 und 11,7 (CH_3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1988 (CO, s), 1578 (NO, s) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/z = 417 [M^+ , ^{184}W], 389 [M^+ - CO].

Hochaufgelöstes MS bezogen auf Ber. m/z = 415,0898

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}^{182}\text{WNO}_2$ Gef. m/z = 415,0888

CHN Analyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{WNO}_2$ Ber. C 40,30% H 4,59% N 3,35%

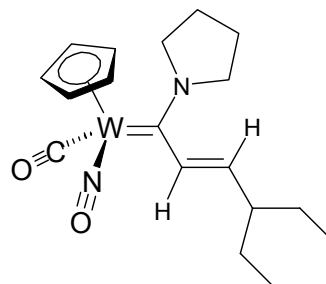
Gef. C 40,22% H 4,31% N 3,57%

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-1-(N-pyrrolidino)-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (68)

rotes Öl

Ausbeute: 14%

ein Streoisomer



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): = 6,06 (d, 3J = 15,6 Hz, 1H, C H), 5,44 (s, 5H, Cp), 5,08 (dd, 3J = 15,6 Hz und 3J = 8,6 Hz, 1H, C H), 3,95-3,73 (m, 2H, NCH_2), 3,46 (t, 3J = 6,8 Hz, 2H, NCH_2), 2,09-1,91 (m, 4H, CH_2CH_2), 1,82-1,71 (m, 1H, CH), 1,45-1,12 (m, 4H, CH_2), 0,82 und 0,79 (zwei t, 3J = 7,4 Hz und 3J = 7,4 Hz, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): = 250,9 (t, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ = 126,0 Hz, C), 234,3 (CO), 138,8 (C), 138,4 (C), 93,9 (Cp), 58,8 und 53,1 (NCH_2), 46,3 (CH), 27,4 und 26,8 (CH_2), 26,2 und 25,3 (NCH_2CH_2), 11,9 und 11,5 (CH_3).

IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 1894$ (CO, s), 1575 (NO, s) cm^{-1} .		
MS (70 eV):	$m/z = 486$ [M^+ , ^{184}W], 458 [$\text{M}^+ - \text{CO}$].		
Hochaufgelöstes MS bezogen auf $\text{C}_{18}\text{H}_{26}^{182}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. $m/z = 484,1476$		
	Gef. $m/z = 484,1467$		
CHN Analyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{WN}_2\text{O}_2$	Ber. C 44,46%	H 5,39%	N 5,76%
	Gef. C 44,21%	H 5,58%	N 5,91%

2.3.12 *In situ* Darstellung und Charakterisierung des η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukts **63a** mit Hilfe der IR- und UV/Vis-Spektroskopie und von η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukts **63g** mit Hilfe der NMR-Spektroskopie

Zum Entfernen von Luft und Feuchtigkeit wurde ein NMR-Röhrchen unter Hochvakuum gesetzt, dann mit Argon geflutet und über eine Spritze mit 0,1 ml einer 1,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0,15 mmol) befüllt. Das *n*-Hexan wurde im Hochvakuum entfernt, das NMR-Röhrchen wurde erneut mit Argon geflutet und dann auf -78°C abgekühlt. Mit einer Spritze wurde in dieses gekühlte NMR-Röhrchen eine frisch in einer Argonatmosphäre bereitete Lösung aus 50 mg (0,15 mmol) $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) in 0,8 ml THF- d_8 gefüllt. Beim mehrmaligen kräftigen Schütteln des NMR-Röhrchens zum Durchmischen der Reaktionslösung war ein Farbumschlag nach Dunkelgrün zu beobachten. Unter Argon und bei -78°C wurden dieser Mischung 32 mg (0,15 mmol) festes Iminium-Ions **66b** zugegeben, und die Reaktionsmischung kräftig geschüttelt, wobei die Farbe der Lösung nach Orange umschlug. Nach 2 Stunden bei -78°C und regelmäßiges (alle 15 Min.) Durchmischen der Lösung durch kräftiges Schütteln des NMR-Röhrchens wurden bei -70°C ^1H -NMR, ^{13}C -NMR und ^{13}C - ^1H Korrelation Spektren aufgenommen.

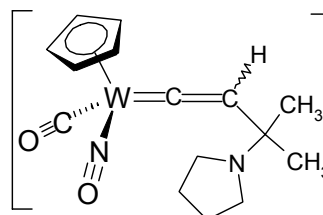
Um IR-Spektrum vom η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukt **63a** erhalten, wurde eine orange Lösung von 0,5 g (1,5 mmol) η^1 -Vinylidenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) in 15 ml THF bei -78°C mit 1,0 ml (1,5 mmol) einer 1,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Die Farbe der Lösung wechselte nach wenigen Sekunden von Orange nach Tiefgrün. Nach 10 Minuten wurden bei -78°C 330 mg

(1,5 mmol) Iminium-Ion **66a** zugefügt, wobei die Farbe langsam nach Rotbraun umschlug. Man rührte noch weitere 40 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, überführte dann diese Lösung mit einer kurzen Kanüle in eine auf $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlte CaF_2 -IR-Kuvete und nahm schließlich unmittelbar ein IR Spektrum auf.

Die Probenvorbereitung für die Aufnahme der UV/Vis. Spektren war analog.

η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukt **63g**

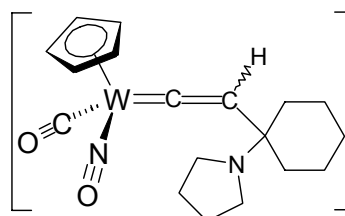
Zwei Stereoisomere: 1:1



^1H NMR (400 MHz, $\text{THF}-d_8$, $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$): = 6,05 und 6,03 (zwei s, 1:1, 5H, Cp), 5,68 und 5,67 (zwei s, 1:1, 1H, C_βH), 2,69-2,57 (m, 4H, NCH_2), 1,69-1,66 (m, 4H, CH_2), 1,14 und 1,10 (zwei s, 1:1, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{THF}-d_8$, $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$): = 336,0 und 334,7 (zwei t, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 186,0\text{ Hz}$ und $182,0\text{ Hz}$, C), 216,0 und 215,1 (CO), 128,6 und 127,8 (C_β), 97,6 und 97,5 (Cp), 59,4 und 57,8 (C), 47,2, 47,0 (NCH_2), 29,8 und 29,4 (CH_3), 24,8 und 24,5 (CH_2).

η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukt **63a**



IR (CaF_2 ; $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$; THF)

$\tilde{\nu} = 1986\text{ (CO, s), } 1643\text{ und } 1614\text{ (NO, s) cm}^{-1}$.

UV/vis λ_{max} (log ϵ , Lösungsmittel) = 454 nm (log ϵ = 2,127) und 309 nm (log ϵ = 3,812) begleitet von einer Schulter bei 363 nm.

2.3.13 Bestimmung der kinetischen Daten für die thermische Umlagerung des η^1 -Vinylidenkomplex-Zwischenprodukts 63a zum Vinylcarbenkomplex 58a

50 mg (0,15 mmol) $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (**47**) wurden mit einer Präzisionswaage abgewogen und in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Um Sauerstoff und Feuchtigkeit möglichst vollständig zu entfernen, wurde das NMR-Röhrchen unter Hochvakuum gesetzt dann mit Argon geflutet. Mit einer Spritze wurden 0,7 ml THF- d_8 zugefügt und **47** gelöst; die entstandene orange Lösung wurde auf -78°C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 0,1 ml (0,15 mmol) einer Lösung von *n*-Buthyllithium in *n*-Hexan versetzt. Diese Mischung wurde durch kräftiges Schütteln homogenisiert und färbte sich dabei tiefgrün. Zu dieser Acetylidkomplex-Lösung wurden 330 mg (1,5 mmol) **66a** als Feststoff hinzugegeben, die so bereitete Reaktionslösung beließ man 1 h bei -78°C und sorgte alle 10 min durch kräftiges Schütteln des NMR-Röhrchens für ein gutes Durchmischen.

Die Proben wurden in einem Thermostaten (Genauigkeit $\pm 1^\circ\text{C}$) über die gesamte Reaktionsdauer auf die entsprechende Reaktionstemperatur erwärmt. Um einen definierten Reaktionsfortschritt zu gewährleisten, wurden die NMR-Proben sogleich nach ihrer Entnahme aus dem Thermostaten in einem Kältebad auf -78°C abgeschreckt, um danach sofort ein ^1H -NMR-Spektrum bei -70°C aufzunehmen. Die Reaktionszeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen; die Zeitnahme begann mit dem Eintauchen der Proben in den Thermostaten und endete jeweils mit dem Eintauchen der Probe in das Kältebad, sie begann wieder mit dem Eintauchen der Proben in den Thermostaten. Für jede NMR-Probe wurden genau nach dieser Prozedur Mehrfachbestimmungen durchgeführt.

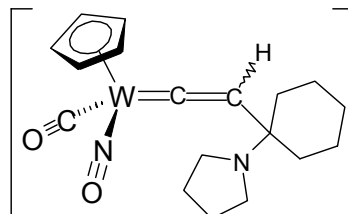
Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Mestrec23. Um eine möglichst genaue NMR-Signalintegration zu erzielen, wurden die Integrationsgrenzen manuell gesetzt.

Die Berechnungen zur Ermittlung der kinetischen und thermodynamischen Daten wurden mit dem Programm Excel 2000 durchgeführt. Um die Geradengleichungen zu bestimmen, sind Regressionsanalysen (lineare Regression, Methode der kleinsten Quadrate)

vorgenommen worden. Die Fehler der kinetischen und thermodynamischen Parameter sind aus den Fehlern der Steigungen berechnet worden.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[2-(N-pyrrolidinocyclohexyl)vinyliden]wolfram (63a)

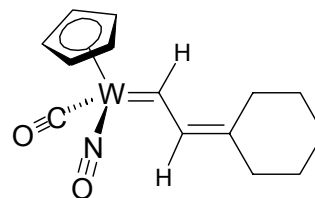
zwei Stereoisomere: 1:1



^1H NMR (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, -70°C): = 6,05 und 6,02 (zwei s, 1:1, 5H, Cp)

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (58a)

Zwei Stereoisomere: 8 : 1



^1H NMR (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, -70°C): = 6,07 und 6,08 (zwei s, 8:1, 5H, Cp).

F Röntgenographische Daten

1 Röntgenstrukturdaten von Komplex 44a

Kristallographischen Daten befinden sich in C.1.2 Tabelle18

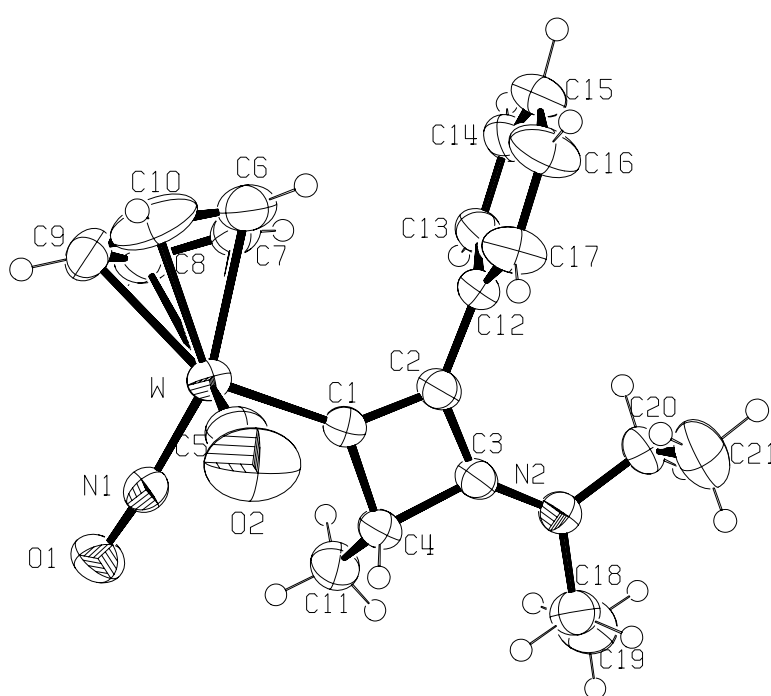


Abb. 76 Molekülstruktur von Komplex **44a** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30%.)

Tab. 32 Atomkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **44a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	3547(1)	9729(1)	1453(1)	39(1)
C(6)	1761(6)	10885(3)	965(4)	62(1)
C(7)	2967(6)	11237(3)	1630(4)	54(1)
C(8)	4178(6)	11232(3)	1305(4)	62(1)
C(9)	3741(8)	10868(4)	410(4)	78(2)
C(10)	2229(9)	10646(4)	201(4)	86(2)
C(12)	908(4)	10300(3)	2971(3)	39(1)
C(13)	1143(5)	11158(3)	3326(3)	47(1)
C(14)	32(5)	11788(3)	3075(4)	55(1)
C(15)	-1324(6)	11576(3)	2467(4)	63(1)
C(16)	-1596(5)	10720(4)	2133(5)	72(2)
C(17)	-495(5)	10083(3)	2382(4)	57(1)
C(1)	3133(4)	9410(2)	2673(3)	37(1)
C(2)	2134(4)	9641(3)	3175(3)	39(1)
C(3)	2705(4)	9005(2)	3869(3)	38(1)
N(2)	2386(4)	8713(2)	4611(3)	43(1)
C(18)	3209(5)	7989(3)	5196(3)	50(1)
C(19)	4195(7)	8311(4)	6127(4)	75(2)
C(20)	1078(5)	9058(3)	4818(3)	53(1)
C(21)	-286(6)	8496(5)	4384(5)	82(2)
C(4)	3886(4)	8709(3)	3435(3)	41(1)
C(11)	5497(5)	8888(4)	3970(4)	60(1)
N(1)	5269(4)	9137(2)	1701(3)	44(1)
O(1)	6466(3)	8781(2)	1825(3)	63(1)
O(2)	1727(5)	8061(3)	545(4)	101(2)
C(5)	2405(5)	8663(3)	892(4)	58(1)

Tab. 33 Bindungslängen (Å) für **44a**.

W-N(1)	1,793(3)	C(2)-C(12)	1,484(5)
W-C(5)	1,970(5)	C(12)-C(13)	1,386(5)
W-C(1)	2,045(4)	C(12)-C(17)	1,390(6)
W-C(10)	2,356(5)	C(13)-C(14)	1,378(6)
W-C(8)	2,361(5)	C(14)-C(15)	1,366(7)
W-C(7)	2,362(4)	C(15)-C(16)	1,374(7)
W-C(9)	2,363(5)	C(16)-C(17)	1,379(7)
W-C(6)	2,377(5)	C(3)-N(2)	1,316(5)
C(6)-C(7)	1,373(8)	C(3)-C(4)	1,524(5)
C(6)-C(10)	1,398(9)	N(2)-C(20)	1,461(5)
C(7)-C(8)	1,377(7)	N(2)-C(18)	1,462(5)
C(8)-C(9)	1,392(9)	C(18)-C(19)	1,505(7)
C(9)-C(10)	1,409(10)	C(20)-C(21)	1,513(8)
C(1)-C(2)	1,422(5)	C(4)-C(11)	1,516(6)
C(1)-C(4)	1,557(5)	N(1)-O(1)	1,215(4)
C(2)-C(3)	1,394(5)	O(2)-C(5)	1,138(6)

Tab. 34 Bindungswinkel (°) für **44a**.

N(1)-W-C(5)	91,9(2)	C(6)-C(7)-C(8)	109,7(5)
N(1)-W-C(1)	96,3(2)	C(6)-C(7)-W	73,7(3)
C(5)-W-C(1)	87,8(2)	C(8)-C(7)-W	73,0(3)
N(1)-W-C(10)	132,9(2)	C(7)-C(8)-C(9)	108,1(5)
C(5)-W-C(10)	92,6(2)	C(7)-C(8)-W	73,1(3)
C(1)-W-C(10)	130,7(2)	C(9)-C(8)-W	73,0(3)
N(1)-W-C(8)	104,6(2)	C(8)-C(9)-C(10)	106,8(5)
C(5)-W-C(8)	149,0(2)	C(8)-C(9)-W	72,8(3)
C(1)-W-C(8)	115,6(2)	C(10)-C(9)-W	72,3(3)
C(10)-W-C(8)	56,9(2)	C(6)-C(10)-C(9)	108,2(5)
N(1)-W-C(7)	132,8(2)	C(6)-C(10)-W	73,6(3)
C(5)-W-C(7)	135,2(2)	C(9)-C(10)-W	72,9(3)
C(1)-W-C(7)	90,5(1)	C(2)-C(1)-C(4)	90,2(3)
C(10)-W-C(7)	56,4(2)	C(2)-C(1)-W	139,5(3)
C(8)-W-C(7)	33,9(2)	C(4)-C(1)-W	130,3(2)
N(1)-W-C(9)	104,2(2)	C(3)-C(2)-C(1)	93,5(3)
C(5)-W-C(9)	116,6(2)	C(3)-C(2)-C(12)	135,3(3)
C(1)-W-C(9)	147,0(2)	C(1)-C(2)-C(12)	131,1(4)
C(10)-W-C(9)	34,7(2)	C(13)-C(12)-C(17)	118,2(4)
C(8)-W-C(9)	34,3(2)	C(13)-C(12)-C(2)	121,0(4)
C(7)-W-C(9)	56,6(2)	C(17)-C(12)-C(2)	120,7(4)
N(1)-W-C(6)	160,4(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120,8(4)
C(5)-W-C(6)	102,4(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120,4(4)
C(1)-W-C(6)	97,7(2)	C(14)-C(15)-C(16)	119,6(4)
C(10)-W-C(6)	34,3(2)	C(15)-C(16)-C(17)	120,5(5)
C(8)-W-C(6)	56,7(2)	C(16)-C(17)-C(12)	120,4(4)
C(7)-W-C(6)	33,7(2)	N(2)-C(3)-C(2)	136,4(3)
C(9)-W-C(6)	57,3(2)	N(2)-C(3)-C(4)	130,9(3)
C(7)-C(6)-C(10)	107,1(5)	C(2)-C(3)-C(4)	92,7(3)
C(7)-C(6)-W	72,6(3)	C(3)-N(2)-C(20)	119,4(3)
C(10)-C(6)-W	72,0(3)	C(3)-N(2)-C(18)	122,5(3)

C(20)-N(2)-C(18)	117,8(3)	C(11)-C(4)-C(1)	115,5(3)
N(2)-C(18)-C(19)	112,6(4)	C(3)-C(4)-C(1)	83,5(3)
N(2)-C(20)-C(21)	112,2(4)	O(1)-N(1)-W	175,0(3)
C(11)-C(4)-C(3)	118,2(4)	O(2)-C(5)-W	178,0(5)

,

Tab. 35 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \times 10^3$) für **44a** gemäß $f' = f \exp -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
W	42(1)	35(1)	40(1)	3(1)	13(1)	3(1)
C(6)	50(3)	56(3)	77(4)	22(3)	14(3)	7(2)
C(7)	70(3)	44(2)	53(3)	8(2)	24(3)	7(2)
C(8)	56(3)	46(2)	85(4)	14(2)	22(3)	3(2)
C(9)	126(5)	56(3)	78(4)	26(3)	70(4)	28(3)
C(10)	131(6)	56(3)	41(3)	9(2)	-16(4)	1(3)
C(1)	35(2)	38(2)	39(2)	3(2)	11(2)	5(1)
C(2)	37(2)	40(2)	40(2)	0(2)	12(2)	7(2)
C(12)	35(2)	40(2)	43(2)	4(2)	15(2)	7(2)
C(13)	40(2)	45(2)	56(3)	-2(2)	15(2)	2(2)
C(14)	54(3)	35(2)	83(4)	1(2)	33(3)	4(2)
C(15)	50(3)	56(3)	85(4)	15(2)	25(3)	23(2)
C(16)	39(2)	64(3)	99(5)	-7(3)	1(3)	10(2)
C(17)	49(2)	46(2)	68(3)	-6(2)	4(2)	9(2)
C(3)	36(2)	38(2)	40(2)	-1(2)	13(2)	6(1)
N(2)	45(2)	44(2)	42(2)	5(1)	17(2)	8(1)
C(18)	57(3)	44(2)	49(3)	3(2)	16(2)	5(2)
C(19)	75(4)	91(4)	51(3)	-5(3)	8(3)	15(3)
C(20)	54(2)	55(2)	59(3)	4(2)	33(2)	14(2)
C(21)	57(3)	97(4)	99(5)	-9(4)	36(3)	1(3)
C(4)	40(2)	43(2)	44(2)	5(2)	16(2)	11(2)
C(11)	40(2)	79(3)	59(3)	20(2)	12(2)	16(2)
N(1)	50(2)	35(2)	53(2)	5(2)	23(2)	-2(1)
O(1)	45(2)	55(2)	94(3)	12(2)	31(2)	9(1)
O(2)	88(3)	66(2)	126(5)	-19(3)	-2(3)	-20(2)
C(5)	52(3)	48(2)	69(3)	0(2)	11(3)	-2(2)

Tab. 36 Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **44a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(1)	811	10818	1013	75
H(7)	2968	11447	2213	65
H(8)	5123	11437	1627	75
H(9)	4333	10787	24	93
H(10)	1643	10386	-350	103
H(13)	2063	11311	3739	56
H(14)	206	12360	3321	66
H(15)	-2058	12009	2279	75
H(16)	-2529	10570	1737	86
H(17)	-692	9505	2155	69
H(18A)	3810	7690	4867	60
H(18B)	2511	7557	5297	60
H(19A)	4710	7813	6483	112
H(19B)	3603	8595	6462	112
H(19C)	4902	8729	6032	112
H(20A)	890	9663	4584	63
H(20B)	1272	9076	5490	63
H(21A)	-1118	8748	4533	122
H(21B)	-115	7900	4627	122
H(21C)	-490	8483	3718	122
H(4)	3725	8097	3195	50
H(11A)	6117	8670	3618	90
H(11B)	5748	8589	4564	90
H(11C)	5646	9518	4068	90

2 Röntgenstrukturdaten von Komplex 46a.

Kristallographischen Daten befinden Sich in C.1.2 Tabelle18

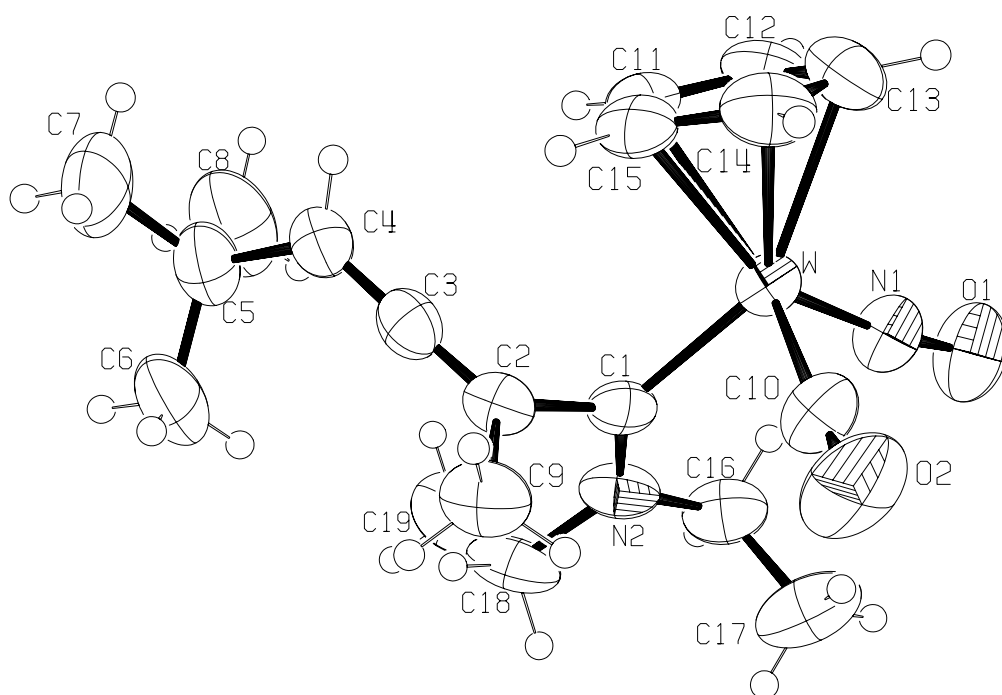


Abb. 77 Molekülstruktur von Komplex **46a** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30%.)

Tab. 37 Atomkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **46a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	3235(1)	4697(1)	3556(1)	42(1)
C(11)	2457(8)	4886(4)	4718(3)	53(1)
C(12)	3163(8)	3993(5)	4700(3)	64(2)
C(13)	2108(9)	3438(5)	4201(4)	68(2)
C(14)	724(8)	4009(5)	3898(3)	66(2)
C(15)	928(7)	4911(4)	4222(3)	54(1)
N(1)	5150(6)	4121(4)	3357(2)	56(1)
O(1)	6430(6)	3655(4)	3272(3)	85(1)
C(10)	2139(8)	4690(5)	2536(3)	61(1)
O(2)	1383(8)	4658(4)	1954(2)	102(2)
C(1)	3903(7)	6129(4)	3445(2)	46(1)
N(2)	5349(6)	6548(3)	3292(2)	54(1)
C(16)	6854(8)	5984(5)	3163(3)	68(2)
C(17)	6778(13)	5703(8)	2374(4)	105(3)
C(18)	5584(9)	7588(5)	3235(3)	71(2)
C(19)	6687(10)	7982(6)	3906(4)	89(2)
C(2)	2459(7)	6823(4)	3504(3)	47(1)
C(9)	1256(8)	7055(5)	2797(3)	65(2)
C(3)	2217(7)	7176(4)	4129(3)	53(1)
C(4)	1845(9)	7502(4)	4738(3)	67(2)
C(5)	2286(10)	8460(4)	5076(4)	71(2)
C(6)	2614(13)	9179(5)	4502(5)	91(2)
C(7)	757(13)	8776(6)	5441(6)	103(3)
C(8)	3893(15)	8382(7)	5648(6)	116(3)

Tab. 38 Bindungslängen (Å) für **46a**.

W-N(1)	1,780(5)	C(10)-O(2)	1,154(7)
W-C(10)	1,958(6)	C(1)-N(2)	1,345(7)
W-C(1)	2,118(5)	C(1)-C(2)	1,509(8)
W-C(12)	2,342(5)	N(2)-C(16)	1,470(8)
W-C(11)	2,348(5)	N(2)-C(18)	1,476(8)
W-C(14)	2,353(6)	C(16)-C(17)	1,509(9)
W-C(13)	2,360(6)	C(18)-C(19)	1,511(9)
W-C(15)	2,361(6)	C(2)-C(3)	1,301(7)
C(11)-C(12)	1,373(9)	C(2)-C(9)	1,532(7)
C(11)-C(15)	1,399(8)	C(3)-C(4)	1,293(8)
C(12)-C(13)	1,386(9)	C(4)-C(5)	1,503(8)
C(13)-C(14)	1,397(9)	C(5)-C(6)	1,518(10)
C(14)-C(15)	1,401(9)	C(5)-C(8)	1,528(11)
N(1)-O(1)	1,227(6)	C(5)-C(7)	1,525(10)

Tab. 39 Bindungswinkel (°) für **46a**.

N(1)-W-C(10)	93,7(2)	N(1)-W-C(14)	130,2(3)
N(1)-W-C(1)	100,1(2)	C(10)-W-C(14)	90,0(2)
C(10)-W-C(1)	88,7(2)	C(1)-W-C(14)	129,7(2)
N(1)-W-C(12)	98,2(2)	C(12)-W-C(14)	57,0(2)
C(10)-W-C(12)	144,5(3)	C(11)-W-C(14)	57,2(2)
C(1)-W-C(12)	121,5(2)	N(1)-W-C(13)	99,9(2)
N(1)-W-C(11)	126,0(2)	C(10)-W-C(13)	110,7(3)
C(10)-W-C(11)	138,7(2)	C(1)-W-C(13)	151,0(2)
C(1)-W-C(11)	94,1(2)	C(12)-W-C(13)	34,3(2)
C(12)-W-C(11)	34,0(2)	C(11)-W-C(13)	57,0(2)

C(14)-W-C(13)	34,5(2)	C(14)-C(15)-W	72,4(3)
N(1)-W-C(15)	154,8(2)	O(1)-N(1)-W	172,7(5)
C(10)-W-C(15)	104,2(2)	O(2)-C(10)-W	174,5(6)
C(1)-W-C(15)	97,9(2)	N(2)-C(1)-C(2)	113,5(4)
C(12)-W-C(15)	57,1(2)	N(2)-C(1)-W	132,0(4)
C(11)-W-C(15)	34,6(2)	C(2)-C(1)-W	114,5(4)
C(14)-W-C(15)	34,6(2)	C(1)-N(2)-C(16)	121,4(5)
C(13)-W-C(15)	57,4(2)	C(1)-N(2)-C(18)	124,4(5)
C(12)-C(11)-C(15)	108,4(5)	C(16)-N(2)-C(18)	114,1(5)
C(12)-C(11)-W	72,8(3)	N(2)-C(16)-C(17)	112,5(6)
C(15)-C(11)-W	73,3(3)	N(2)-C(18)-C(19)	111,4(5)
C(11)-C(12)-C(13)	109,1(6)	C(3)-C(2)-C(1)	121,4(4)
C(11)-C(12)-W	73,2(3)	C(3)-C(2)-C(9)	122,0(5)
C(13)-C(12)-W	73,6(3)	C(1)-C(2)-C(9)	116,6(5)
C(12)-C(13)-C(14)	107,3(6)	C(4)-C(3)-C(2)	175,1(7)
C(12)-C(13)-W	72,2(3)	C(3)-C(4)-C(5)	127,9(6)
C(14)-C(13)-W	72,5(3)	C(4)-C(5)-C(6)	110,7(6)
C(13)-C(14)-C(15)	108,2(5)	C(4)-C(5)-C(8)	110,0(6)
C(13)-C(14)-W	73,0(4)	C(6)-C(5)-C(8)	109,1(8)
C(15)-C(14)-W	73,0(3)	C(4)-C(5)-C(7)	107,4(6)
C(11)-C(15)-C(14)	107,0(5)	C(6)-C(5)-C(7)	110,2(7)
C(11)-C(15)-W	72,2(3)	C(8)-C(5)-C(7)	109,5(8)

Tab. 40 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \times 10^3$) für **46a** gemäß $f' = f \exp -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
W	32(1)	53(1)	39(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(11)	54(4)	65(3)	42(3)	2(2)	12(2)	-11(3)
C(12)	59(4)	74(4)	56(3)	27(3)	-1(3)	-6(3)
C(13)	66(4)	54(3)	86(4)	16(3)	14(3)	-4(3)
C(14)	45(4)	84(4)	67(3)	8(3)	2(3)	-22(3)
C(15)	34(3)	72(4)	60(3)	13(3)	15(2)	0(2)
N(1)	36(3)	71(3)	59(3)	-9(2)	-1(2)	5(2)
O(1)	50(3)	97(4)	105(3)	-21(3)	8(2)	25(2)
C(10)	52(4)	78(4)	53(3)	-10(3)	6(3)	5(3)
O(2)	100(4)	149(5)	45(2)	-16(3)	-24(2)	26(4)
C(1)	50(3)	56(3)	29(2)	6(2)	-2(2)	-4(2)
N(2)	37(3)	72(3)	52(2)	20(2)	3(2)	-6(2)
C(16)	45(4)	95(5)	63(3)	11(3)	9(3)	-7(3)
C(17)	87(7)	165(9)	67(4)	4(5)	30(4)	1(6)
C(18)	51(4)	81(4)	78(4)	40(3)	3(3)	-16(3)
C(19)	51(5)	94(5)	117(6)	17(4)	-4(4)	-24(4)
C(2)	35(3)	53(3)	53(3)	10(2)	2(2)	-2(2)
C(9)	42(4)	85(4)	64(3)	17(3)	-6(3)	4(3)
C(3)	45(3)	47(3)	65(3)	7(2)	3(2)	5(2)
C(4)	94(5)	47(3)	62(3)	1(3)	19(3)	8(3)
C(5)	82(5)	54(3)	72(4)	-8(3)	-1(3)	8(3)
C(6)	116(7)	48(4)	106(6)	2(4)	3(5)	6(4)
C(7)	125(8)	71(5)	115(6)	-35(5)	27(6)	7(5)
C(8)	133(9)	91(6)	107(6)	-7(6)	-37(6)	13(6)

Tab. 41 Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **46a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(11)	2917	5389	5011	120(30)
H(12)	4186	3792	4979	80(20)
H(13)	2287	2803	4089	100(30)
H(14)	-177	3821	3542	80(20)
H(15)	189	5429	4126	80(20)
H(16A)	6918	5412	3459	66(18)
H(16B)	7895	6351	3313	75(19)
H(17A)	7780	5335	2315	110(30)
H(17B)	6742	6267	2080	90(30)
H(17C)	5760	5330	2226	90(30)
H(18A)	4465	7898	3173	100(30)
H(18B)	6122	7727	2809	90(20)
H(19A)	6803	8659	3855	130(30)
H(19B)	7807	7691	3960	90(20)
H(19C)	6154	7847	4327	130(40)
H(9A)	1650	6729	2398	230(60)
H(9B)	1259	7730	2712	240(60)
H(9C)	106	6850	2838	210(60)
H(4)	1232	7092	4998	48(14)
H(6A)	2888	9786	4727	110(30)
H(6B)	1601	9238	4144	120(30)
H(6C)	3563	8966	4271	110(30)
H(7A)	994	9392	5658	130(30)
H(7B)	584	8324	5812	120(30)
H(7C)	-265	8810	5085	180(50)
H(8A)	4174	8998	5859	170(40)
H(8B)	4840	8153	5423	170(50)
H(8C)	3675	7946	6022	100(30)

3 Röntgenstrukturdaten von Komplex 48

Kristallographischen Daten befinden sich in C.1.2 Tabelle18

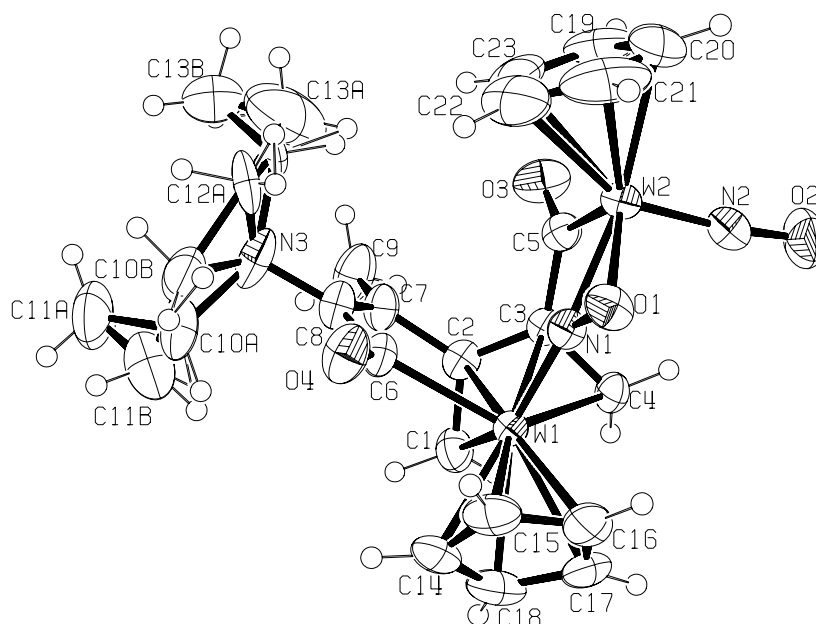


Abb. 78 Molekülstruktur von Komplex **48** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30%.)

Tab. 42 Atomkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 48.

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	2339(1)	1451(1)	702(1)	31(1)
W(2)	3122(1)	1249(1)	-1501(1)	33(1)
O(3)	-398(7)	2055(2)	-1726(3)	57(1)
C(5)	639(8)	1703(3)	-1254(4)	37(1)
C(4)	64(9)	882(3)	-61(4)	37(1)
C(3)	157(7)	1580(3)	-402(3)	31(1)
C(1)	-252(10)	1929(4)	981(4)	45(2)
C(2)	-63(8)	2130(3)	165(4)	36(1)
C(7)	251(9)	2886(3)	-6(4)	41(2)
C(9)	-1368(10)	3314(3)	-308(6)	66(2)
C(8)	1883(9)	3113(3)	212(4)	44(2)
N(3)	2372(9)	3822(3)	111(5)	64(2)
C(6)	3208(9)	2561(3)	558(4)	38(1)
O(4)	4770(6)	2700(2)	729(3)	54(1)
C(10A)	3420(30)	4090(10)	1015(17)	61(6)
C(11A)	2870(30)	4838(9)	1167(13)	85(6)
C(12A)	3250(40)	4022(11)	-446(15)	99(9)
C(13A)	2180(50)	4020(20)	-1227(18)	138(15)
C(10B)	3750(30)	4179(10)	555(13)	68(6)
C(11B)	3220(40)	4230(14)	1415(15)	82(8)
C(12B)	2530(50)	3955(11)	-832(13)	96(11)
C(13B)	1900(40)	4652(12)	-1154(12)	106(8)
N(2)	2046(8)	431(3)	-1706(3)	44(1)
O(2)	1333(8)	-126(2)	-1928(3)	68(2)
N(1)	3455(7)	1275(2)	-245(3)	32(1)
O(1)	4911(6)	982(2)	-455(2)	42(1)
C(14)	3817(10)	1576(4)	2040(4)	51(2)
C(15)	4941(9)	1240(4)	1560(4)	50(2)
C(16)	4211(11)	580(3)	1315(4)	56(2)

C(17)	2631(12)	505(3)	1646(4)	56(2)
C(18)	2402(12)	1114(4)	2088(4)	60(2)
C(19)	2756(12)	1841(5)	-2760(5)	69(2)
C(20)	4104(17)	1373(5)	-2781(5)	82(3)
C(21)	5470(13)	1578(7)	-2187(7)	86(3)
C(22)	5008(16)	2166(6)	-1812(5)	86(3)
C(23)	3347(15)	2329(4)	-2176(6)	75(3)

Tab. 43 Bindungslängen (Å) für **48**.

W(1)-N(1)	1,908(5)	C(7)-C(8)	1,319(9)
W(1)-C(6)	2,238(5)	C(7)-C(9)	1,501(9)
W(1)-C(4)	2,255(6)	C(8)-N(3)	1,415(8)
W(1)-C(3)	2,271(5)	C(8)-C(6)	1,508(8)
W(1)-C(15)	2,286(6)	N(3)-C(12A)	1,27(3)
W(1)-C(1)	2,293(7)	N(3)-C(10B)	1,36(2)
W(1)-C(14)	2,307(6)	N(3)-C(12B)	1,58(2)
W(1)-C(2)	2,307(6)	N(3)-C(10A)	1,64(2)
W(1)-C(16)	2,313(6)	C(6)-O(4)	1,215(7)
W(1)-C(18)	2,341(6)	C(10A)-C(11A)	1,52(2)
W(1)-C(17)	2,353(6)	C(12A)-C(13A)	1,40(3)
W(2)-N(2)	1,768(5)	C(10B)-C(11B)	1,52(3)
W(2)-N(1)	2,023(5)	C(12B)-C(13B)	1,48(3)
W(2)-O(1)	2,077(4)	N(2)-O(2)	1,220(6)
W(2)-C(5)	2,183(6)	N(1)-O(1)	1,338(6)
W(2)-C(19)	2,320(6)	C(14)-C(15)	1,403(10)
W(2)-C(20)	2,338(8)	C(14)-C(18)	1,408(11)
W(2)-C(21)	2,348(9)	C(15)-C(16)	1,406(10)
W(2)-C(23)	2,350(7)	C(16)-C(17)	1,407(11)
W(2)-C(22)	2,371(8)	C(17)-C(18)	1,389(10)
O(3)-C(5)	1,217(7)	C(19)-C(23)	1,356(12)
C(5)-C(3)	1,511(8)	C(19)-C(20)	1,368(13)
C(4)-C(3)	1,445(7)	C(20)-C(21)	1,364(14)
C(3)-C(2)	1,423(8)	C(21)-C(22)	1,348(15)
C(1)-C(2)	1,412(9)	C(22)-C(23)	1,354(14)
C(2)-C(7)	1,490(8)		

Tab. 44 Bindungswinkel (°) für **48**.

N(1)-W(1)-C(6)	84,4(2)	C(3)-W(1)-C(16)	138,6(2)
N(1)-W(1)-C(4)	82,8(2)	C(15)-W(1)-C(16)	35,6(2)
C(6)-W(1)-C(4)	127,7(2)	C(1)-W(1)-C(16)	134,2(3)
N(1)-W(1)-C(3)	75,2(2)	C(14)-W(1)-C(16)	59,0(3)
C(6)-W(1)-C(3)	90,5(2)	C(2)-W(1)-C(16)	165,8(3)
C(4)-W(1)-C(3)	37,2(2)	N(1)-W(1)-C(18)	142,0(2)
N(1)-W(1)-C(15)	90,3(2)	C(6)-W(1)-C(18)	113,5(2)
C(6)-W(1)-C(15)	89,1(2)	C(4)-W(1)-C(18)	107,4(3)
C(4)-W(1)-C(15)	141,2(2)	C(3)-W(1)-C(18)	134,1(3)
C(3)-W(1)-C(15)	165,5(2)	C(15)-W(1)-C(18)	58,5(3)
N(1)-W(1)-C(1)	137,8(2)	C(1)-W(1)-C(18)	78,8(3)
C(6)-W(1)-C(1)	85,9(3)	C(14)-W(1)-C(18)	35,3(3)
C(4)-W(1)-C(1)	71,3(3)	C(2)-W(1)-C(18)	114,5(3)
C(3)-W(1)-C(1)	63,9(2)	C(16)-W(1)-C(18)	58,0(3)
C(15)-W(1)-C(1)	130,5(3)	N(1)-W(1)-C(17)	112,7(2)
N(1)-W(1)-C(14)	124,5(2)	C(6)-W(1)-C(17)	142,2(2)
C(6)-W(1)-C(14)	83,8(2)	C(4)-W(1)-C(17)	88,9(2)
C(4)-W(1)-C(14)	142,6(2)	C(3)-W(1)-C(17)	125,7(2)
C(3)-W(1)-C(14)	158,5(2)	C(15)-W(1)-C(17)	58,8(3)
C(15)-W(1)-C(14)	35,6(3)	C(1)-W(1)-C(17)	99,9(3)
C(1)-W(1)-C(14)	94,9(3)	C(14)-W(1)-C(17)	58,6(2)
N(1)-W(1)-C(2)	102,8(2)	C(2)-W(1)-C(17)	131,7(3)
C(6)-W(1)-C(2)	70,4(2)	C(16)-W(1)-C(17)	35,1(3)
C(4)-W(1)-C(2)	63,6(2)	C(18)-W(1)-C(17)	34,4(3)
C(3)-W(1)-C(2)	36,2(2)	N(2)-W(2)-N(1)	101,3(2)
C(15)-W(1)-C(2)	154,0(2)	N(2)-W(2)-O(1)	99,8(2)
C(1)-W(1)-C(2)	35,8(2)	N(1)-W(2)-O(1)	38,1(2)
C(14)-W(1)-C(2)	123,2(2)	N(2)-W(2)-C(5)	89,3(2)
N(1)-W(1)-C(16)	84,1(2)	N(1)-W(2)-C(5)	77,3(2)
C(6)-W(1)-C(16)	123,1(3)	O(1)-W(2)-C(5)	115,39(19)
C(4)-W(1)-C(16)	105,6(2)	N(2)-W(2)-C(19)	105,7(3)

N(1)-W(2)-C(19)	149,5(3)	C(2)-C(3)-C(4)	114,1(5)
O(1)-W(2)-C(19)	144,9(2)	C(2)-C(3)-C(5)	123,6(5)
C(5)-W(2)-C(19)	89,0(3)	C(4)-C(3)-C(5)	122,0(5)
N(2)-W(2)-C(20)	97,2(3)	C(2)-C(3)-W(1)	73,3(3)
N(1)-W(2)-C(20)	153,2(3)	C(4)-C(3)-W(1)	70,8(3)
O(1)-W(2)-C(20)	119,6(3)	C(5)-C(3)-W(1)	119,4(4)
C(5)-W(2)-C(20)	122,4(3)	C(2)-C(1)-W(1)	72,7(4)
C(19)-W(2)-C(20)	34,2(3)	C(1)-C(2)-C(3)	116,8(5)
N(2)-W(2)-C(21)	120,9(4)	C(1)-C(2)-C(7)	118,7(5)
N(1)-W(2)-C(21)	119,3(3)	C(3)-C(2)-C(7)	123,3(6)
O(1)-W(2)-C(21)	89,9(3)	C(1)-C(2)-W(1)	71,5(4)
C(5)-W(2)-C(21)	137,5(3)	C(3)-C(2)-W(1)	70,5(3)
C(19)-W(2)-C(21)	56,3(3)	C(7)-C(2)-W(1)	117,9(4)
C(20)-W(2)-C(21)	33,9(4)	C(8)-C(7)-C(2)	116,1(5)
N(2)-W(2)-C(23)	138,3(3)	C(8)-C(7)-C(9)	127,7(6)
N(1)-W(2)-C(23)	116,4(3)	C(2)-C(7)-C(9)	115,8(6)
O(1)-W(2)-C(23)	120,7(3)	C(7)-C(8)-N(3)	122,6(6)
C(5)-W(2)-C(23)	82,5(3)	C(7)-C(8)-C(6)	115,3(5)
C(19)-W(2)-C(23)	33,8(3)	N(3)-C(8)-C(6)	122,1(6)
C(20)-W(2)-C(23)	55,7(3)	C(12A)-N(3)-C(8)	123,2(11)
C(21)-W(2)-C(23)	55,0(4)	C(10B)-N(3)-C(8)	127,5(10)
N(2)-W(2)-C(22)	152,7(3)	C(10B)-N(3)-C(12B)	105,4(15)
N(1)-W(2)-C(22)	102,3(3)	C(8)-N(3)-C(12B)	109,1(8)
O(1)-W(2)-C(22)	90,5(3)	C(12A)-N(3)-C(10A)	107,9(14)
C(5)-W(2)-C(22)	109,1(4)	C(8)-N(3)-C(10A)	107,0(10)
C(19)-W(2)-C(22)	56,4(3)	O(4)-C(6)-C(8)	121,1(5)
C(20)-W(2)-C(22)	56,1(3)	O(4)-C(6)-W(1)	118,7(4)
C(21)-W(2)-C(22)	33,2(4)	C(8)-C(6)-W(1)	120,1(4)
C(23)-W(2)-C(22)	33,3(4)	C(11A)-C(10A)-N(3)	109,1(16)
O(3)-C(5)-C(3)	115,9(6)	N(3)-C(12A)-C(13A)	110(3)
O(3)-C(5)-W(2)	127,2(5)	N(3)-C(10B)-C(11B)	103(2)
C(3)-C(5)-W(2)	116,9(4)	C(13B)-C(12B)-N(3)	114,6(18)
C(3)-C(4)-W(1)	72,0(3)	O(2)-N(2)-W(2)	173,6(5)

O(1)-N(1)-W(1)	140,9(3)	C(17)-C(18)-W(1)	73,3(4)
O(1)-N(1)-W(2)	73,2(3)	C(14)-C(18)-W(1)	71,1(4)
W(1)-N(1)-W(2)	145,2(3)	C(23)-C(19)-C(20)	107,0(8)
N(1)-O(1)-W(2)	68,8(3)	C(23)-C(19)-W(2)	74,3(4)
C(15)-C(14)-C(18)	107,0(6)	C(20)-C(19)-W(2)	73,6(4)
C(15)-C(14)-W(1)	71,4(3)	C(21)-C(20)-C(19)	107,1(8)
C(18)-C(14)-W(1)	73,7(4)	C(21)-C(20)-W(2)	73,4(5)
C(14)-C(15)-C(16)	108,2(7)	C(19)-C(20)-W(2)	72,2(5)
C(14)-C(15)-W(1)	73,0(4)	C(22)-C(21)-C(20)	109,3(9)
C(16)-C(15)-W(1)	73,2(4)	C(22)-C(21)-W(2)	74,3(6)
C(17)-C(16)-C(15)	108,0(6)	C(20)-C(21)-W(2)	72,6(5)
C(17)-C(16)-W(1)	74,0(4)	C(21)-C(22)-C(23)	106,7(8)
C(15)-C(16)-W(1)	71,2(3)	C(21)-C(22)-W(2)	72,4(5)
C(18)-C(17)-C(16)	107,5(7)	C(23)-C(22)-W(2)	72,5(5)
C(18)-C(17)-W(1)	72,3(4)	C(22)-C(23)-C(19)	109,8(9)
C(16)-C(17)-W(1)	70,9(3)	C(22)-C(23)-W(2)	74,2(5)
C(17)-C(18)-C(11)	109,3(8)	C(19)-C(23)-W(2)	71,9(4)

Tab. 45 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \times 10^3$) für **48** gemäß $f' = f \exp -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
W(1)	35(1)	28(1)	29(1)	0(1)	5(1)	1(1)
W(2)	31(1)	39(1)	29(1)	1(1)	5(1)	0(1)
O(3)	40(3)	72(3)	58(3)	21(2)	5(2)	16(2)
C(5)	35(4)	37(3)	38(3)	3(2)	2(3)	-3(2)
C(4)	36(4)	31(3)	42(3)	-2(2)	5(3)	-7(2)
C(3)	25(3)	33(3)	35(3)	0(2)	2(2)	-1(2)
C(1)	48(5)	40(3)	49(4)	-8(3)	16(3)	-3(3)
C(2)	29(4)	36(3)	44(3)	2(2)	8(3)	1(2)
C(7)	37(4)	32(3)	55(4)	-5(3)	6(3)	3(2)
C(9)	54(5)	39(3)	101(6)	3(4)	-3(4)	9(3)
C(8)	44(4)	29(3)	57(4)	-3(3)	7(3)	-2(2)
N(3)	64(5)	29(3)	99(5)	6(3)	8(4)	-12(3)
C(6)	42(4)	28(3)	44(3)	-2(2)	6(3)	-6(2)
O(4)	35(3)	45(2)	79(3)	2(2)	-1(3)	-6(2)
C(10A)	67(14)	30(9)	90(20)	-13(12)	14(16)	0(8)
C(11A)	109(17)	45(9)	104(15)	-26(9)	24(12)	-5(9)
C(12A)	170(30)	51(11)	71(15)	-39(11)	7(16)	-41(13)
C(13A)	190(30)	160(30)	70(20)	-10(20)	40(20)	60(30)
C(10B)	85(16)	41(9)	72(14)	6(9)	-6(12)	-16(8)
C(11B)	76(17)	80(18)	88(18)	-30(12)	13(13)	-9(12)
C(12B)	210(30)	47(10)	42(14)	-29(11)	45(17)	-75(16)
C(13B)	170(30)	89(14)	59(12)	17(11)	13(13)	-14(15)
N(2)	45(4)	50(3)	37(3)	-5(2)	8(2)	2(2)
O(2)	76(4)	52(3)	75(4)	-23(3)	11(3)	-20(3)
N(1)	29(3)	32(2)	36(2)	1(2)	3(2)	3(2)
O(1)	35(3)	52(2)	40(2)	-2(2)	9(2)	13(2)
C(14)	62(5)	61(4)	26(3)	2(3)	-6(3)	-2(3)
C(15)	38(4)	68(4)	39(3)	14(3)	-7(3)	-1(3)
C(16)	75(6)	47(4)	41(3)	8(3)	-3(4)	30(3)

C(17)	80(6)	46(4)	39(4)	18(3)	0(4)	-3(3)
C(18)	71(6)	81(5)	31(3)	12(3)	14(3)	6(4)
C(19)	55(6)	107(7)	42(4)	37(4)	-2(4)	-10(5)
C(20)	126(10)	80(6)	53(5)	-6(4)	52(6)	-19(6)
C(21)	43(6)	142(9)	83(7)	54(7)	35(5)	18(6)
C(22)	85(8)	113(8)	57(5)	5(5)	6(5)	-62(6)
C(23)	102(8)	53(4)	81(6)	25(4)	44(6)	-4(5)

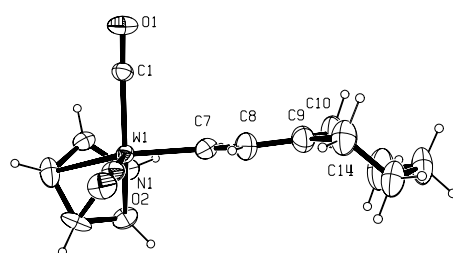
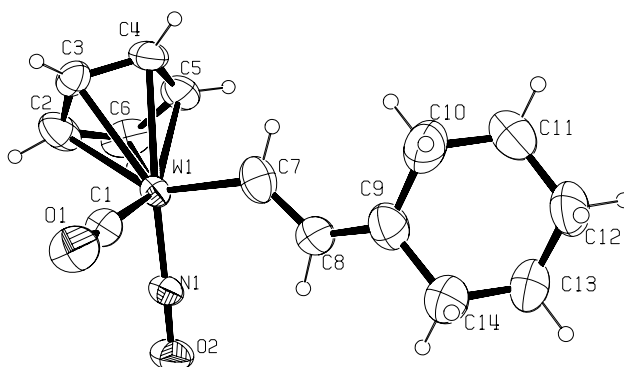
Tab. 46 Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **48**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(4A)	-1050(100)	800(30)	250(40)	52(19)
H(4B)	220(100)	510(30)	-440(40)	52(19)
H(1A)	-30(70)	2310(30)	1390(30)	26(14)
H(1B)	-940(90)	1580(30)	1020(40)	33(16)
H(9A)	-2374	3008	-422	99
H(9B)	-1210	3558	-806	99
H(9C)	-1555	3648	111	99
H(10a-A)	3132	3786	1453	73
H(10a-B)	4683	4071	1018	73
H(11a-A)	3486	5000	1691	128
H(11a-B)	1617	4852	1177	128
H(11a-C)	3144	5136	730	128
H(12a-A)	4249	3708	-456	119
H(12a-B)	3710	4491	-318	119
H(13a-A)	2870	4166	-1642	207
H(13a-B)	1219	4343	-1220	207
H(13a-C)	1730	3557	-1351	207
H(10b-A)	3876	4642	322	81
H(10b-B)	4847	3922	571	81
H(11b-A)	4129	4474	1780	122
H(11b-B)	3082	3766	1627	122
H(11b-C)	2131	4483	1381	122
H(12b-A)	3763	3904	-900	115
H(12b-B)	1869	3594	-1166	115
H(13b-A)	2012	4686	-1731	158
H(13b-B)	2593	5014	-849	158
H(13b-C)	683	4708	-1091	158
H(14)	3977	2020	2280	61
H(15)	5988	1422	1428	60

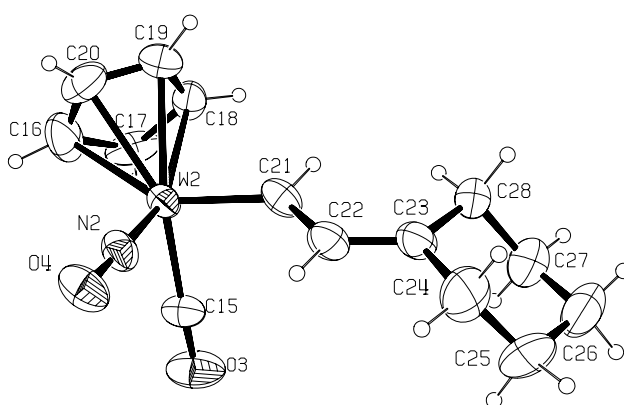
H(16)	4688	251	990	67
H(17)	1879	119	1580	67
H(18)	1462	1202	2372	73
H(19)	1646	1828	-3085	83
H(20)	4092	988	-3133	98
H(21)	6549	1348	-2062	104
H(22)	5696	2412	-1387	103
H(23)	2707	2718	-2044	91

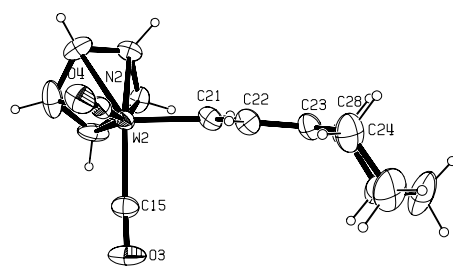
4 Röntgenstrukturdaten von Komplex 58a

Kristallographischen Daten befinden sich in D.2.2 Tabelle 25

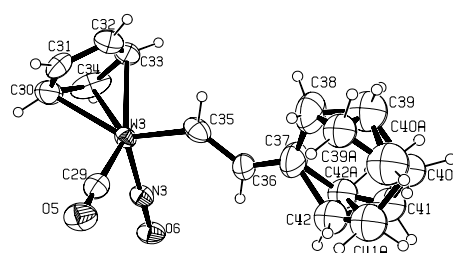


I





II



III

Abb. 79 Molekülstruktur von Komplex **58a** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30%.)

Tab. 47 Atomkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **58a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	6924(1)	-7386(1)	-1282(1)	49(1)
C(1)	7003(8)	-8766(10)	-859(3)	60(2)
O(1)	7023(7)	-9527(8)	-623(2)	90(2)
N(1)	7247(6)	-6264(8)	-869(2)	57(2)
O(2)	7500(6)	-5489(7)	-599(2)	82(2)
C(2)	8376(8)	-7694(16)	-1589(3)	95(4)
C(3)	7653(8)	-8693(10)	-1735(3)	66(3)
C(4)	6722(8)	-8159(11)	-1968(3)	69(3)
C(5)	6819(10)	-6857(14)	-1978(3)	81(3)
C(6)	7841(12)	-6551(12)	-1746(4)	92(4)
C(7)	5332(7)	-7395(11)	-1360(4)	81(3)
C(8)	4682(8)	-6912(12)	-1125(3)	80(3)
C(9)	3594(8)	-7001(13)	-1176(4)	90(3)
C(10)	2816(9)	-7674(16)	-1511(5)	117(5)
C(11)	1857(11)	-6880(20)	-1712(5)	156(8)
C(12)	1324(9)	-6322(18)	-1401(5)	128(6)
C(13)	2131(10)	-5587(16)	-1085(5)	122(5)
C(14)	3041(10)	-6386(16)	-879(4)	117(5)
W(2)	-3665(1)	-2755(1)	-2018(1)	54(1)
C(15)	-3708(9)	-1356(12)	-2433(3)	72(3)
O(3)	-3699(9)	-591(8)	-2656(3)	110(3)
N(2)	-3842(6)	-3846(8)	-2433(3)	66(2)
O(4)	-4011(6)	-4587(8)	-2726(3)	86(2)
C(16)	-5223(8)	-2660(20)	-1767(4)	121(6)
C(17)	-4592(12)	-1547(13)	-1618(4)	92(4)
C(18)	-3654(8)	-2007(13)	-1349(3)	72(3)
C(19)	-3704(10)	-3272(13)	-1334(4)	77(3)
C(20)	-4620(12)	-3701(14)	-1583(5)	94(4)
C(21)	-2056(7)	-2673(10)	-1871(3)	66(2)

C(22)	-1292(7)	-3100(11)	-2094(3)	70(3)
C(23)	-202(7)	-2877(11)	-1980(3)	71(3)
C(24)	506(10)	-3327(16)	-2244(4)	116(5)
C(25)	1127(14)	-2290(20)	-2369(5)	172(9)
C(26)	1718(13)	-1500(20)	-2007(6)	173(9)
C(27)	951(11)	-1020(17)	-1765(5)	127(6)
C(28)	379(7)	-2106(12)	-1616(3)	83(3)
W(3)	-443(1)	-2332(1)	-329(1)	48(1)
C(29)	-527(7)	-3655(10)	-761(4)	60(3)
O(5)	-553(6)	-4392(8)	-1013(2)	81(2)
N(3)	-780(5)	-1169(7)	-733(2)	53(2)
O(6)	-1036(5)	-386(7)	-998(2)	70(2)
C(30)	-1856(8)	-2855(15)	-29(3)	90(4)
C(31)	-1076(8)	-3721(11)	126(3)	69(3)
C(32)	-207(9)	-3101(13)	361(3)	76(3)
C(33)	-427(10)	-1860(14)	360(3)	83(4)
C(34)	-1475(13)	-1659(13)	111(4)	102(5)
C(35)	1160(7)	-2301(10)	-247(3)	67(2)
C(36)	1809(7)	-1679(11)	-478(3)	77(3)
C(37)	2888(8)	-1725(16)	-409(5)	117(5)
C(38)	3649(9)	-2523(18)	-101(6)	139(6)
C(39)	4640(30)	-2160(40)	-58(12)	145(12)
C(40)	5110(20)	-1600(30)	-436(8)	93(7)
C(41)	4330(20)	-660(30)	-658(9)	107(8)
C(42)	3360(20)	-1370(30)	-799(9)	110(8)
C(39A)	4380(20)	-3160(30)	-256(8)	95(7)
C(40A)	4980(30)	-2520(40)	-440(13)	151(13)
C(41A)	4150(30)	-1550(40)	-823(11)	127(10)
C(42A)	3420(20)	-640(30)	-598(8)	90(7)

Tab. 48 Bindungslängen (Å) für **58a**.

W(1)-N(1)	1,785(8)	C(15)-O(3)	1,102(13)
W(1)-C(7)	1,976(9)	N(2)-O(4)	1,226(11)
W(1)-C(1)	2,018(11)	C(16)-C(20)	1,39(2)
W(1)-C(6)	2,336(11)	C(16)-C(17)	1,44(2)
W(1)-C(5)	2,355(11)	C(17)-C(18)	1,384(15)
W(1)-C(2)	2,356(10)	C(18)-C(19)	1,344(15)
W(1)-C(4)	2,379(10)	C(19)-C(20)	1,324(16)
W(1)-C(3)	2,404(10)	C(21)-C(22)	1,440(12)
C(1)-O(1)	1,121(12)	C(22)-C(23)	1,362(12)
N(1)-O(2)	1,200(10)	C(23)-C(28)	1,491(14)
C(2)-C(3)	1,405(16)	C(23)-C(24)	1,491(14)
C(2)-C(6)	1,421(18)	C(24)-C(25)	1,47(2)
C(3)-C(4)	1,361(13)	C(25)-C(26)	1,51(2)
C(4)-C(5)	1,387(15)	C(26)-C(27)	1,51(2)
C(5)-C(6)	1,370(16)	C(27)-C(28)	1,514(17)
C(7)-C(8)	1,376(14)	W(3)-N(3)	1,794(8)
C(8)-C(9)	1,356(13)	W(3)-C(35)	1,988(9)
C(9)-C(10)	1,470(17)	W(3)-C(29)	1,993(12)
C(9)-C(14)	1,503(17)	W(3)-C(34)	2,318(11)
C(10)-C(11)	1,49(2)	W(3)-C(33)	2,342(10)
C(11)-C(12)	1,50(2)	W(3)-C(30)	2,340(10)
C(12)-C(13)	1,488(19)	W(3)-C(32)	2,384(11)
C(13)-C(14)	1,456(18)	W(3)-C(31)	2,398(10)
W(2)-N(2)	1,772(10)	C(29)-O(5)	1,140(13)
W(2)-C(21)	1,981(9)	N(3)-O(6)	1,194(9)
W(2)-C(15)	2,018(12)	C(30)-C(31)	1,354(16)
W(2)-C(20)	2,345(12)	C(30)-C(34)	1,393(18)
W(2)-C(16)	2,346(11)	C(31)-C(32)	1,349(15)
W(2)-C(19)	2,356(11)	C(32)-C(33)	1,345(16)
W(2)-C(18)	2,364(10)	C(33)-C(34)	1,393(17)
W(2)-C(17)	2,371(11)	C(35)-C(36)	1,427(13)

C(36)-C(37)	1,334(12)	C(39)-C(40)	1,64(4)
C(37)-C(38)	1,481(18)	C(40)-C(41)	1,46(4)
C(37)-C(42A)	1,55(3)	C(41)-C(42)	1,42(4)
C(37)-C(42)	1,61(3)	C(39A)-C(40A)	1,29(4)
C(38)-C(39)	1,29(3)	C(40A)-C(41A)	1,76(5)
C(38)-C(39A)	1,35(3)	C(41A)-C(42A)	1,65(4)

Tab. 49 Bindungswinkel (°) für **58a**.

N(1)-W(1)-C(7)	97,4(5)	C(3)-C(2)-W(1)	74,7(6)
N(1)-W(1)-C(1)	89,1(4)	C(6)-C(2)-W(1)	71,6(7)
C(7)-W(1)-C(1)	87,3(4)	C(4)-C(3)-C(2)	106,3(11)
N(1)-W(1)-C(6)	101,7(4)	C(4)-C(3)-W(1)	72,5(6)
C(7)-W(1)-C(6)	125,8(5)	C(2)-C(3)-W(1)	70,9(6)
C(1)-W(1)-C(6)	142,5(5)	C(3)-C(4)-C(5)	110,9(10)
N(1)-W(1)-C(5)	122,9(5)	C(3)-C(4)-W(1)	74,5(6)
C(7)-W(1)-C(5)	94,4(5)	C(5)-C(4)-W(1)	72,0(7)
C(1)-W(1)-C(5)	147,3(5)	C(6)-C(5)-C(4)	107,5(11)
C(6)-W(1)-C(5)	33,9(4)	C(6)-C(5)-W(1)	72,3(6)
N(1)-W(1)-C(2)	112,1(4)	C(4)-C(5)-W(1)	73,9(7)
C(7)-W(1)-C(2)	146,7(5)	C(5)-C(6)-C(2)	107,5(11)
C(1)-W(1)-C(2)	107,5(5)	C(5)-C(6)-W(1)	73,7(7)
C(6)-W(1)-C(2)	35,3(4)	C(2)-C(6)-W(1)	73,1(6)
C(5)-W(1)-C(2)	57,1(4)	C(8)-C(7)-W(1)	132,1(9)
N(1)-W(1)-C(4)	156,4(4)	C(9)-C(8)-C(7)	130,4(11)
C(7)-W(1)-C(4)	91,1(4)	C(8)-C(9)-C(10)	126,5(12)
C(1)-W(1)-C(4)	113,3(4)	C(8)-C(9)-C(14)	121,6(12)
C(6)-W(1)-C(4)	56,2(4)	C(10)-C(9)-C(14)	111,8(10)
C(5)-W(1)-C(4)	34,1(4)	C(9)-C(10)-C(11)	112,4(14)
C(2)-W(1)-C(4)	55,7(4)	C(10)-C(11)-C(12)	112,2(14)
N(1)-W(1)-C(3)	144,9(4)	C(13)-C(12)-C(11)	110,1(11)
C(7)-W(1)-C(3)	117,6(5)	C(14)-C(13)-C(12)	110,4(14)
C(1)-W(1)-C(3)	93,6(4)	C(13)-C(14)-C(9)	113,1(12)
C(6)-W(1)-C(3)	57,6(4)	N(2)-W(2)-C(21)	97,9(4)
C(5)-W(1)-C(3)	56,8(4)	N(2)-W(2)-C(15)	88,3(4)
C(2)-W(1)-C(3)	34,3(4)	C(21)-W(2)-C(15)	88,9(4)
C(4)-W(1)-C(3)	33,1(3)	N(2)-W(2)-C(20)	102,8(4)
O(1)-C(1)-W(1)	178,4(10)	C(21)-W(2)-C(20)	122,2(5)
O(2)-N(1)-W(1)	177,1(8)	C(15)-W(2)-C(20)	144,2(5)
C(3)-C(2)-C(6)	107,8(9)	N(2)-W(2)-C(16)	111,0(5)

C(21)-W(2)-C(16)	145,6(4)	C(20)-C(19)-W(2)	73,2(7)
C(15)-W(2)-C(16)	109,7(6)	C(18)-C(19)-W(2)	73,8(7)
C(20)-W(2)-C(16)	34,5(5)	C(19)-C(20)-C(16)	107,4(13)
N(2)-W(2)-C(19)	124,9(4)	C(19)-C(20)-W(2)	74,1(7)
C(21)-W(2)-C(19)	92,8(4)	C(16)-C(20)-W(2)	72,8(7)
C(15)-W(2)-C(19)	146,0(5)	C(22)-C(21)-W(2)	130,6(6)
C(20)-W(2)-C(19)	32,7(4)	C(23)-C(22)-C(21)	125,3(9)
C(16)-W(2)-C(19)	55,5(4)	C(22)-C(23)-C(28)	125,1(9)
N(2)-W(2)-C(18)	157,5(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120,6(10)
C(21)-W(2)-C(18)	89,9(4)	C(28)-C(23)-C(24)	114,1(9)
C(15)-W(2)-C(18)	113,0(5)	C(25)-C(24)-C(23)	112,3(14)
C(20)-W(2)-C(18)	55,8(5)	C(24)-C(25)-C(26)	112,6(12)
C(16)-W(2)-C(18)	56,5(4)	C(25)-C(26)-C(27)	111,0(12)
C(19)-W(2)-C(18)	33,1(4)	C(26)-C(27)-C(28)	110,7(15)
N(2)-W(2)-C(17)	144,1(5)	C(23)-C(28)-C(27)	109,2(10)
C(21)-W(2)-C(17)	118,0(5)	N(3)-W(3)-C(35)	97,5(4)
C(15)-W(2)-C(17)	93,3(4)	N(3)-W(3)-C(29)	89,1(3)
C(20)-W(2)-C(17)	58,0(4)	C(35)-W(3)-C(29)	88,4(4)
C(16)-W(2)-C(17)	35,6(5)	N(3)-W(3)-C(34)	101,4(4)
C(19)-W(2)-C(17)	56,2(4)	C(35)-W(3)-C(34)	129,6(5)
C(18)-W(2)-C(17)	34,0(4)	C(29)-W(3)-C(34)	137,7(5)
O(3)-C(15)-W(2)	177,9(12)	N(3)-W(3)-C(33)	121,8(4)
O(4)-N(2)-W(2)	177,3(8)	C(35)-W(3)-C(33)	96,5(4)
C(20)-C(16)-C(17)	107,6(10)	C(29)-W(3)-C(33)	147,4(4)
C(20)-C(16)-W(2)	72,7(7)	C(34)-W(3)-C(33)	34,8(4)
C(17)-C(16)-W(2)	73,2(6)	N(3)-W(3)-C(30)	115,0(4)
C(18)-C(17)-C(16)	104,2(11)	C(35)-W(3)-C(30)	145,1(4)
C(18)-C(17)-W(2)	72,7(6)	C(29)-W(3)-C(30)	103,8(5)
C(16)-C(17)-W(2)	71,3(7)	C(34)-W(3)-C(30)	34,8(5)
C(19)-C(18)-C(17)	109,5(11)	C(33)-W(3)-C(30)	56,3(4)
C(19)-C(18)-W(2)	73,1(7)	N(3)-W(3)-C(32)	154,8(4)
C(17)-C(18)-W(2)	73,3(7)	C(35)-W(3)-C(32)	90,2(4)
C(20)-C(19)-C(18)	111,3(12)	C(29)-W(3)-C(32)	115,2(4)

C(34)-W(3)-C(32)	56,4(4)	C(34)-C(33)-W(3)	71,7(6)
C(33)-W(3)-C(32)	33,1(4)	C(33)-C(34)-C(30)	104,9(10)
C(30)-W(3)-C(32)	54,9(4)	C(33)-C(34)-W(3)	73,6(6)
N(3)-W(3)-C(31)	147,4(3)	C(30)-C(34)-W(3)	73,5(6)
C(35)-W(3)-C(31)	115,1(4)	C(36)-C(35)-W(3)	130,5(7)
C(29)-W(3)-C(31)	93,4(4)	C(37)-C(36)-C(35)	127,2(11)
C(34)-W(3)-C(31)	56,7(4)	C(36)-C(37)-C(38)	126,9(12)
C(33)-W(3)-C(31)	55,3(4)	C(36)-C(37)-C(42A)	116,4(14)
C(30)-W(3)-C(31)	33,2(4)	C(38)-C(37)-C(42A)	115,3(12)
C(32)-W(3)-C(31)	32,8(4)	C(36)-C(37)-C(42)	115,8(15)
O(5)-C(29)-W(3)	177,9(9)	C(38)-C(37)-C(42)	112,3(15)
O(6)-N(3)-W(3)	177,8(7)	C(42A)-C(37)-C(42)	37,2(12)
C(31)-C(30)-C(34)	109,4(10)	C(39)-C(38)-C(39A)	56(2)
C(31)-C(30)-W(3)	75,8(6)	C(39)-C(38)-C(37)	110(2)
C(34)-C(30)-W(3)	71,7(7)	C(39A)-C(38)-C(37)	114,2(18)
C(32)-C(31)-C(30)	107,5(12)	C(38)-C(39)-C(40)	124(3)
C(32)-C(31)-W(3)	73,0(6)	C(41)-C(40)-C(39)	108(2)
C(30)-C(31)-W(3)	71,1(6)	C(42)-C(41)-C(40)	103(3)
C(33)-C(32)-C(31)	109,7(11)	C(41)-C(42)-C(37)	109(2)
C(33)-C(32)-W(3)	71,8(7)	C(40A)-C(39A)-C(38)	118(3)
C(31)-C(32)-W(3)	74,2(6)	C(39A)-C(40A)-C(41A)	109(3)
C(32)-C(33)-C(34)	108,5(11)	C(42A)-C(41A)-C(40A)	108(2)
C(32)-C(33)-W(3)	75,2(7)	C(37)-C(42A)-C(41A)	96(2)

Tab. 50 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \times 10^3$) für **58a** gemäß $f' = f \exp -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
W(1)	47(1)	49(1)	48(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(1)	66(5)	47(6)	68(7)	3(5)	20(5)	-4(4)
O(1)	132(6)	67(6)	77(5)	24(4)	39(5)	6(4)
N(1)	66(4)	55(5)	45(4)	-1(3)	4(4)	-3(4)
O(2)	103(5)	71(5)	63(4)	-15(4)	6(4)	-9(4)
C(2)	59(5)	162(14)	64(6)	-3(8)	14(5)	-14(8)
C(3)	82(6)	65(7)	56(6)	9(5)	29(5)	18(5)
C(4)	82(7)	66(8)	52(6)	-12(5)	4(5)	-6(5)
C(5)	100(8)	88(10)	48(6)	11(5)	8(6)	13(7)
C(6)	142(11)	58(8)	91(9)	0(6)	60(9)	-38(7)
C(7)	71(5)	73(8)	94(7)	21(7)	10(5)	5(6)
C(8)	68(5)	94(9)	77(6)	-13(6)	16(5)	0(5)
C(9)	68(6)	108(10)	91(8)	9(7)	16(6)	-3(6)
C(10)	85(7)	128(14)	145(12)	-21(11)	44(8)	8(8)
C(11)	90(8)	250(20)	113(11)	-39(13)	-6(9)	14(11)
C(12)	60(6)	204(19)	122(11)	-3(11)	26(8)	11(8)
C(13)	80(8)	162(15)	130(12)	-8(11)	36(9)	27(8)
C(14)	88(8)	160(15)	105(10)	-11(9)	30(8)	14(8)
W(2)	55(1)	50(1)	50(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(15)	96(8)	68(8)	51(6)	3(5)	20(6)	2(6)
O(3)	187(9)	56(6)	87(6)	20(5)	37(6)	7(5)
N(2)	58(4)	58(6)	71(6)	8(4)	-3(4)	4(4)
O(4)	112(6)	72(6)	62(5)	-25(4)	0(4)	4(4)
C(16)	53(5)	230(20)	85(8)	-16(12)	21(6)	-4(10)
C(17)	124(10)	71(9)	106(10)	39(7)	75(9)	52(8)
C(18)	66(6)	94(9)	59(6)	-21(6)	23(5)	-15(5)
C(19)	88(8)	75(9)	63(7)	15(6)	13(6)	11(6)
C(20)	120(10)	76(10)	99(10)	0(7)	50(9)	-30(8)

C(21)	76(5)	62(7)	51(4)	-12(5)	-2(4)	6(5)
C(22)	76(5)	80(8)	51(5)	-9(5)	9(4)	3(5)
C(23)	66(5)	96(9)	51(5)	1(5)	12(4)	11(5)
C(24)	89(8)	167(15)	106(9)	-21(10)	49(8)	14(8)
C(25)	124(11)	320(30)	104(11)	43(16)	79(10)	7(16)
C(26)	103(10)	310(30)	119(13)	-4(16)	49(11)	-80(14)
C(27)	92(8)	167(16)	120(11)	16(10)	27(8)	-42(9)
C(28)	61(5)	114(10)	73(6)	5(6)	15(5)	-15(5)
W(3)	46(1)	46(1)	47(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C(29)	51(5)	57(7)	69(6)	21(5)	13(5)	15(4)
O(5)	110(5)	68(6)	69(5)	-15(4)	31(4)	6(4)
N(3)	55(4)	48(5)	52(4)	1(3)	4(3)	8(3)
O(6)	84(4)	60(5)	58(4)	17(3)	6(3)	17(3)
C(30)	64(5)	146(14)	59(6)	4(7)	16(5)	-5(7)
C(31)	72(6)	72(8)	76(7)	15(5)	41(6)	2(5)
C(32)	77(6)	83(9)	60(6)	11(6)	4(5)	11(6)
C(33)	103(8)	101(10)	45(6)	-24(6)	20(6)	-36(7)
C(34)	170(13)	67(9)	93(9)	28(7)	76(10)	67(9)
C(35)	68(5)	55(7)	65(5)	8(5)	-7(4)	6(4)
C(36)	54(5)	97(9)	76(6)	18(6)	8(5)	-13(5)
C(37)	63(6)	154(14)	137(12)	48(10)	29(7)	5(7)
C(38)	66(6)	172(17)	179(15)	54(14)	34(9)	15(9)

Tab. 51 Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **58a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(2)	9080	-7768	-1420	114
H(3)	7783	-9547	-1682	79
H(4)	6103	-8607	-2104	83
H(5)	6288	-6295	-2117	97
H(6)	8131	-5743	-1699	110
H(7)	4949	-7801	-1601	98
H(8)	5050	-6450	-894	96
H(10A)	2569	-8428	-1398	140
H(10B)	3181	-7935	-1719	140
H(11A)	1332	-7397	-1907	187
H(11B)	2088	-6211	-1867	187
H(12A)	733	-5773	-1542	154
H(12B)	1022	-6988	-1266	154
H(13A)	2395	-4885	-1218	146
H(13B)	1786	-5248	-881	146
H(14A)	2780	-7037	-724	140
H(14B)	3569	-5882	-682	140
H(16)	-5909	-2680	-1952	146
H(17)	-4774	-711	-1687	111
H(18)	-3078	-1516	-1200	86
H(19)	-3164	-3780	-1171	92
H(20)	-4823	-4543	-1626	113
H(21)	-1742	-2298	-1616	80
H(22)	-1567	-3565	-2335	84
H(24A)	1008	-3954	-2092	139
H(24B)	57	-3729	-2491	139
H(25A)	633	-1763	-2570	207
H(25B)	1651	-2647	-2504	207
H(26A)	2057	-787	-2108	208

H(26B)	2288	-1993	-1826	208
H(27A)	416	-467	-1940	152
H(27B)	1354	-536	-1528	152
H(28A)	906	-2625	-1424	99
H(28B)	-137	-1784	-1472	99
H(30)	-2541	-3030	-201	108
H(31)	-1129	-4586	79	83
H(32)	444	-3475	503	91
H(33)	42	-1240	501	99
H(34)	-1840	-895	50	123
H(35)	1551	-2768	-21	81
H(36)	1438	-1188	-700	93
H(38A)	3470	-2475	164	166
H(38B)	3576	-3395	-193	166
H(39A)	5095	-2869	56	174
H(39B)	4775	-1514	157	174
H(40A)	5813	-1215	-325	112
H(40B)	5182	-2273	-623	112
H(41A)	4233	17	-473	129
H(41B)	4561	-299	-889	129
H(42A)	3509	-2128	-936	132
H(42B)	2826	-875	-999	132
H(39C)	4854	-3617	-29	114
H(39D)	3983	-3775	-452	114
H(40C)	5398	-3086	-568	181
H(40D)	5489	-2001	-239	181
H(41C)	4594	-1036	-956	152
H(41D)	3673	-2065	-1034	152
H(42C)	3870	-97	-387	108
H(42D)	2894	-136	-796	108

5 Röntgenstrukturdaten von Komplex 61

Kristallographischen Daten befinden sich in D.2.2 Tabelle 25

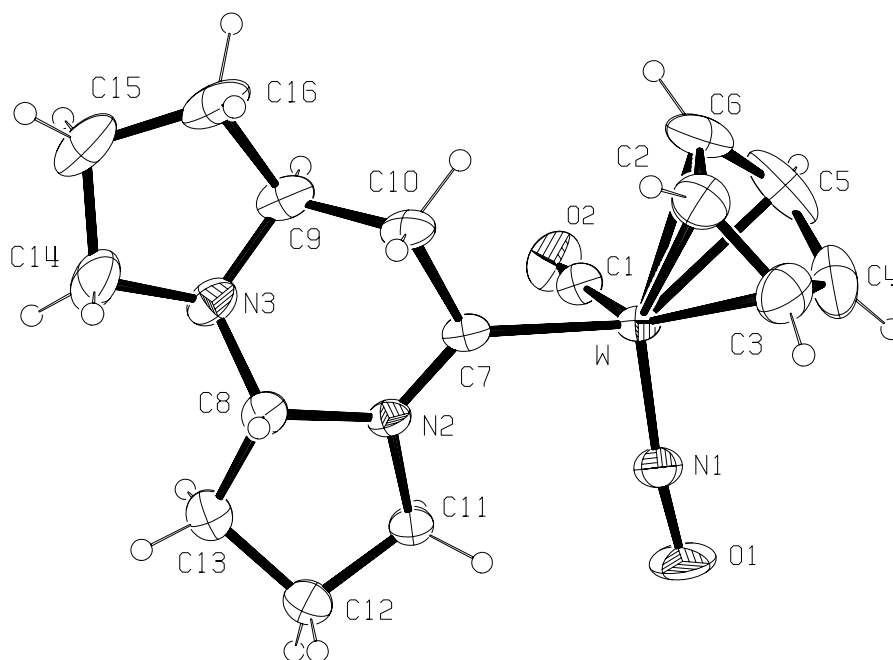


Abb. 80 Molekülstruktur von Komplex **61** (ORTEP-Plot mit H-Atomen, Zählschema für die Atome und einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Schwingungsellipsoide von 30%.)

Tab. 52 Atomkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **61**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	-4576(1)	-4332(1)	-8103(1)	37(1)
C(1)	-3541(4)	-5750(4)	-8036(4)	48(1)
O(2)	-2990(4)	-6606(4)	-8061(3)	77(1)
N(1)	-3913(4)	-3325(4)	-8610(3)	54(1)
O(1)	-3585(5)	-2635(4)	-9050(3)	94(1)
C(2)	-6344(5)	-4225(5)	-7922(5)	65(1)
C(3)	-6660(5)	-3445(6)	-8753(5)	74(2)
C(4)	-6803(5)	-4158(9)	-9568(5)	90(2)
C(5)	-6546(6)	-5416(8)	-9231(7)	106(3)
C(6)	-6271(6)	-5429(6)	-8172(6)	77(2)
C(7)	-3187(4)	-4050(3)	-6428(3)	38(1)
N(2)	-2023(3)	-3477(3)	-5898(2)	38(1)
C(8)	-1141(4)	-3345(4)	-4705(3)	43(1)
C(13)	157(4)	-2889(5)	-4479(4)	58(1)
C(12)	-276(4)	-2139(6)	-5486(4)	63(1)
C(11)	-1421(4)	-2895(4)	-6394(3)	45(1)
N(3)	-1006(4)	-4512(3)	-4172(3)	50(1)
C(14)	-446(6)	-4329(6)	-3016(4)	74(2)
C(15)	-989(7)	-5410(6)	-2758(5)	84(2)
C(16)	-2416(3)	-5515(3)	-3775(2)	79(2)
C(9)	-2218(3)	-5235(3)	-4652(2)	54(1)
C(10)	-3435(3)	-4518(3)	-5616(2)	47(1)

Tab. 53 Bindungslängen (Å) für **61**.

W-N(1)	1,780(3)	C(7)-N(2)	1,325(5)
W-C(1)	1,953(4)	C(7)-C(10)	1,520(4)
W-C(7)	2,102(4)	N(2)-C(11)	1,472(4)
W-C(5)	2,317(6)	N(2)-C(8)	1,480(5)
W-C(4)	2,333(6)	C(8)-N(3)	1,444(5)
W-C(6)	2,357(5)	C(8)-C(13)	1,518(6)
W-C(3)	2,363(5)	C(13)-C(12)	1,522(7)
W-C(2)	2,365(4)	C(12)-C(11)	1,513(6)
C(1)-O(2)	1,157(5)	N(3)-C(9)	1,453(5)
N(1)-O(1)	1,215(4)	N(3)-C(14)	1,476(6)
C(2)-C(6)	1,361(8)	C(14)-C(15)	1,502(8)
C(2)-C(3)	1,366(7)	C(15)-C(16)	1,531(8)
C(3)-C(4)	1,376(9)	C(16)-C(9)	1,517(8)
C(4)-C(5)	1,411(11)	C(9)-C(10)	1,559(6)
C(5)-C(6)	1,436(11)		

Tab. 54 Bindungswinkel (°) für **61**.

N(1)-W-C(1)	92,24(18)	C(5)-W-C(4)	35,3(3)
N(1)-W-C(7)	100,15(15)	N(1)-W-C(6)	155,2(2)
C(1)-W-C(7)	89,89(16)	C(1)-W-C(6)	99,02(19)
N(1)-W-C(5)	122,6(3)	C(7)-W-C(6)	101,9(2)
C(1)-W-C(5)	91,5(2)	C(5)-W-C(6)	35,8(3)
C(7)-W-C(5)	137,2(3)	C(4)-W-C(6)	57,9(3)
N(1)-W-C(4)	97,3(2)	N(1)-W-C(3)	104,1(2)
C(1)-W-C(4)	119,2(3)	C(1)-W-C(3)	149,4(2)
C(7)-W-C(4)	145,25(19)	C(7)-W-C(3)	111,88(18)

C(5)-W-C(3)	57,9(3)	C(2)-C(6)-W	73,6(3)
C(4)-W-C(3)	34,1(2)	C(5)-C(6)-W	70,6(3)
C(6)-W-C(3)	56,8(2)	N(2)-C(7)-C(10)	109,0(3)
N(1)-W-C(2)	135,51(19)	N(2)-C(7)-W	129,5(3)
C(1)-W-C(2)	131,08(19)	C(10)-C(7)-W	121,6(2)
C(7)-W-C(2)	90,80(17)	C(7)-N(2)-C(11)	125,7(3)
C(5)-W-C(2)	57,4(2)	C(7)-N(2)-C(8)	123,6(3)
C(4)-W-C(2)	56,3(2)	C(11)-N(2)-C(8)	110,7(3)
C(6)-W-C(2)	33,51(19)	N(3)-C(8)-N(2)	111,4(3)
C(3)-W-C(2)	33,58(18)	N(3)-C(8)-C(13)	113,0(4)
O(2)-C(1)-W	175,8(4)	N(2)-C(8)-C(13)	103,6(3)
O(1)-N(1)-W	173,6(4)	C(8)-C(13)-C(12)	103,7(4)
C(6)-C(2)-C(3)	110,7(6)	C(11)-C(12)-C(13)	103,2(4)
C(6)-C(2)-W	72,9(3)	N(2)-C(11)-C(12)	104,3(3)
C(3)-C(2)-W	73,1(3)	C(8)-N(3)-C(9)	115,6(3)
C(2)-C(3)-C(4)	107,9(6)	C(8)-N(3)-C(14)	111,8(4)
C(2)-C(3)-W	73,3(3)	C(9)-N(3)-C(14)	107,4(3)
C(4)-C(3)-W	71,8(3)	N(3)-C(14)-C(15)	103,6(5)
C(3)-C(4)-C(5)	108,7(6)	C(14)-C(15)-C(16)	103,0(4)
C(3)-C(4)-W	74,1(3)	C(9)-C(16)-C(15)	100,8(2)
C(5)-C(4)-W	71,7(3)	N(3)-C(9)-C(16)	108,35(16)
C(4)-C(5)-C(6)	105,8(6)	N(3)-C(9)-C(10)	111,08(18)
C(4)-C(5)-W	73,0(3)	C(16)-C(9)-C(10)	111,0(12)
C(6)-C(5)-W	73,6(3)	C(7)-C(10)-C(9)	112,41(19)
C(2)-C(6)-C(5)	106,9(6)		

Tab. 55 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \times 10^3$) für **61** gemäß $f' = f \exp -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
W	45(1)	31(1)	44(1)	-2(1)	31(1)	-4(1)
C(1)	59(2)	43(2)	50(2)	-2(2)	36(2)	0(2)
O(2)	96(3)	62(2)	79(2)	2(2)	55(2)	28(2)
N(1)	68(2)	48(2)	46(2)	-3(2)	34(2)	-14(2)
O(1)	143(4)	85(3)	70(2)	1(2)	72(3)	-52(3)
C(2)	56(2)	79(4)	75(3)	4(3)	47(3)	4(2)
C(3)	62(3)	81(4)	84(4)	23(3)	47(3)	22(3)
C(4)	50(3)	158(8)	53(3)	5(4)	25(2)	5(4)
C(5)	55(3)	120(6)	136(7)	-79(6)	52(4)	-39(4)
C(6)	66(3)	62(4)	119(5)	-5(3)	63(4)	-19(3)
C(7)	52(2)	29(2)	46(2)	-2(2)	37(2)	0(1)
N(2)	47(2)	35(2)	39(2)	1(1)	30(1)	-2(1)
C(8)	53(2)	37(2)	43(2)	-2(2)	31(2)	2(2)
C(13)	51(2)	64(3)	53(2)	-1(2)	25(2)	-4(2)
C(12)	49(2)	70(4)	63(3)	7(3)	28(2)	-13(2)
C(11)	45(2)	49(2)	46(2)	4(2)	30(2)	-5(2)
N(3)	70(2)	45(2)	48(2)	5(2)	41(2)	8(2)
C(14)	90(4)	88(4)	43(2)	7(3)	39(3)	3(3)
C(15)	132(5)	76(4)	63(3)	23(3)	67(4)	18(4)
C(16)	134(5)	61(3)	77(4)	12(3)	82(4)	-4(3)
C(9)	90(3)	35(2)	60(3)	-2(2)	58(3)	0(2)
C(10)	67(2)	45(2)	54(2)	-5(2)	49(2)	-9(2)

Tab. 56 Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **61**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(2)	-6203	-3969	-7278	52(13)
H(3)	-6762	-2583	-8770	120(30)
H(4)	-7025	-3871	-10233	150(30)
H(5)	-6559	-6092	-9621	110(20)
H(6)	-6080	-6140	-7753	100(20)
H(8)	-1498	-2704	-4479	38(10)
H(13A)	709	-3587	-4392	91(19)
H(13B)	647	-2372	-3834	100(20)
H(12A)	-559	-1309	-5449	90(20)
H(12B)	432	-2068	-5579	85(17)
H(11A)	-1110	-3519	-6661	73(16)
H(11B)	-2053	-2355	-6990	51(12)
H(14A)	517	-4347	-2578	90(20)
H(14B)	-733	-3542	-2902	100(20)
H(15A)	-496	-6168	-2647	100(20)
H(15B)	-971	-5249	-2121	120(30)
H(16A)	-2985	-4897	-3770	200(40)
H(16B)	-2789	-6340	-3860	240(50)
H(9)	-2117	-6025	-4922	64
H(10A)	-3639	-3816	-5333	54(13)
H(10B)	-4200	-5069	-5983	44(11)

G Spektren

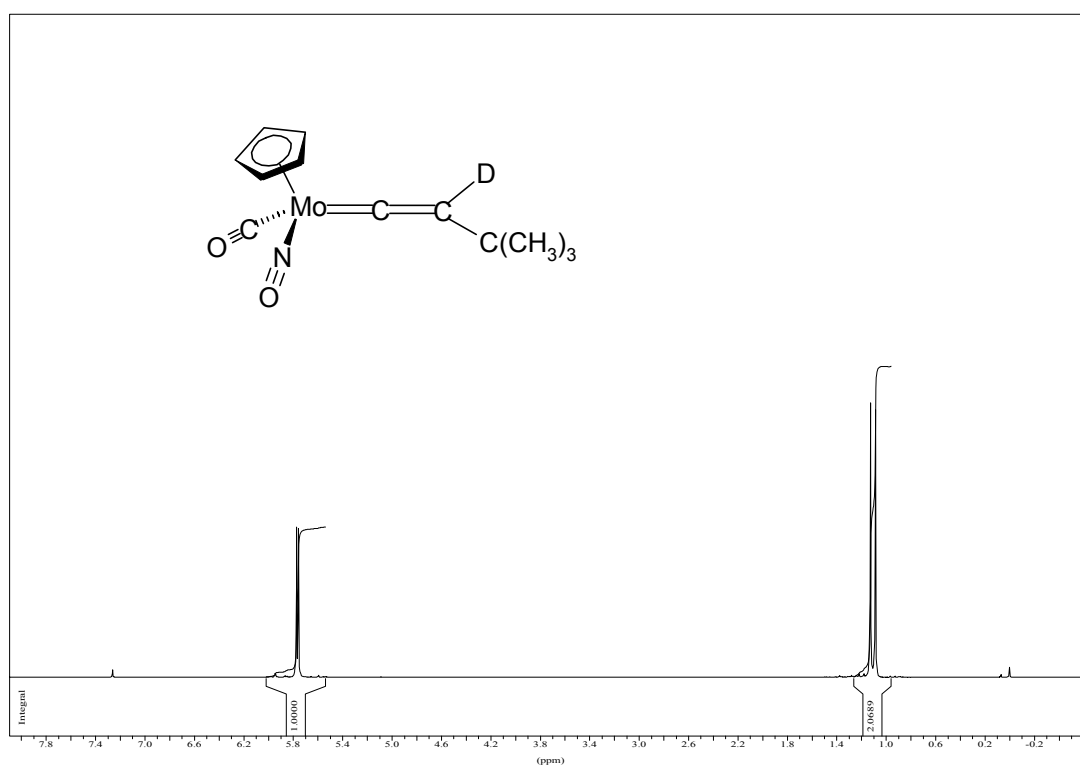
1 ^1H NMR-Spektren

Abb. 81 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-deutero-3,3-dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-molybdän (**14-d**).

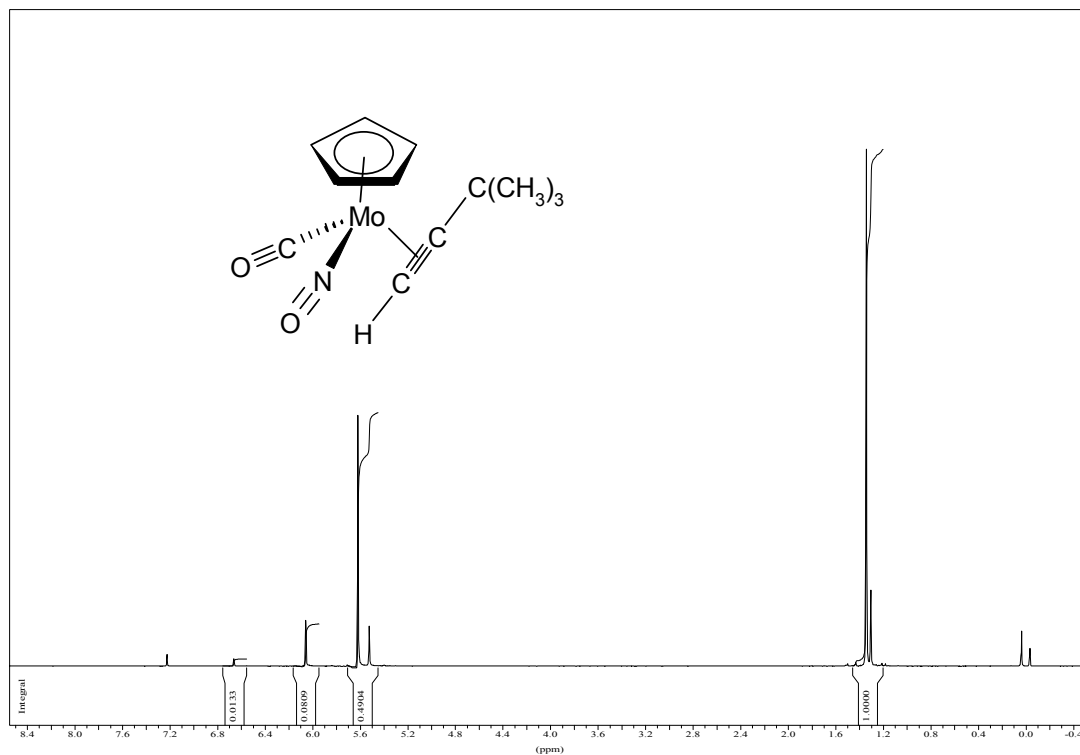


Abb. 82 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von η^2 -(*tert*-Butylacetylen)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl-molybdän (**39**).

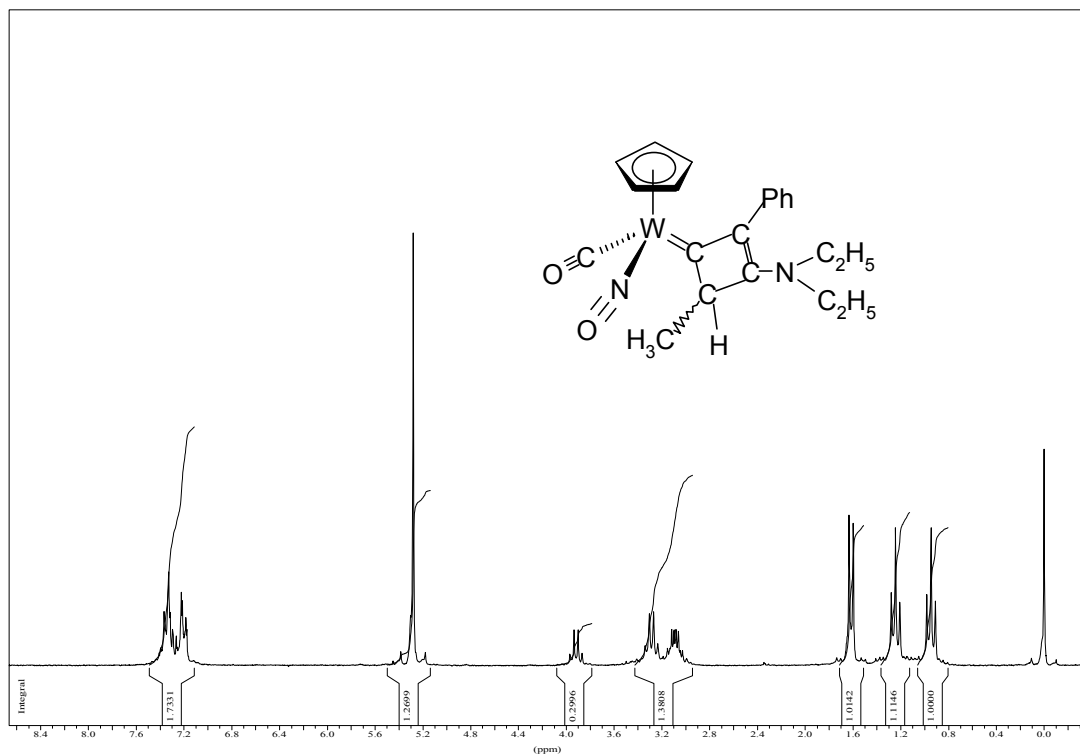


Abb. 83 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**44a**).

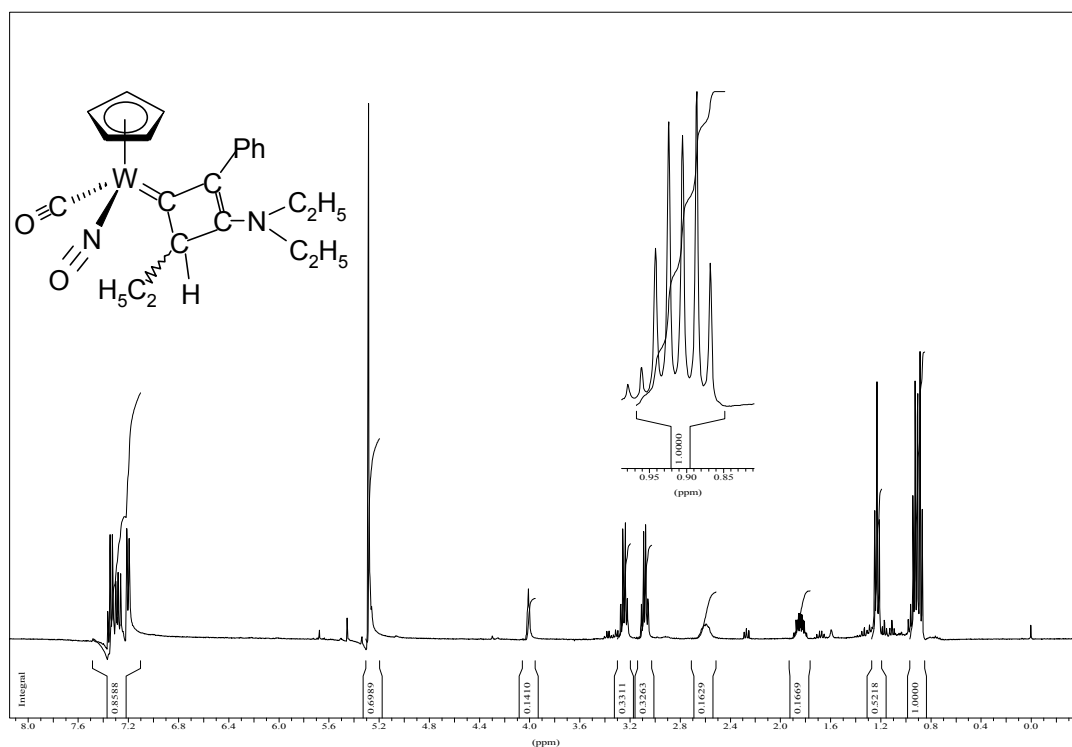


Abb. 84 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**44b**).

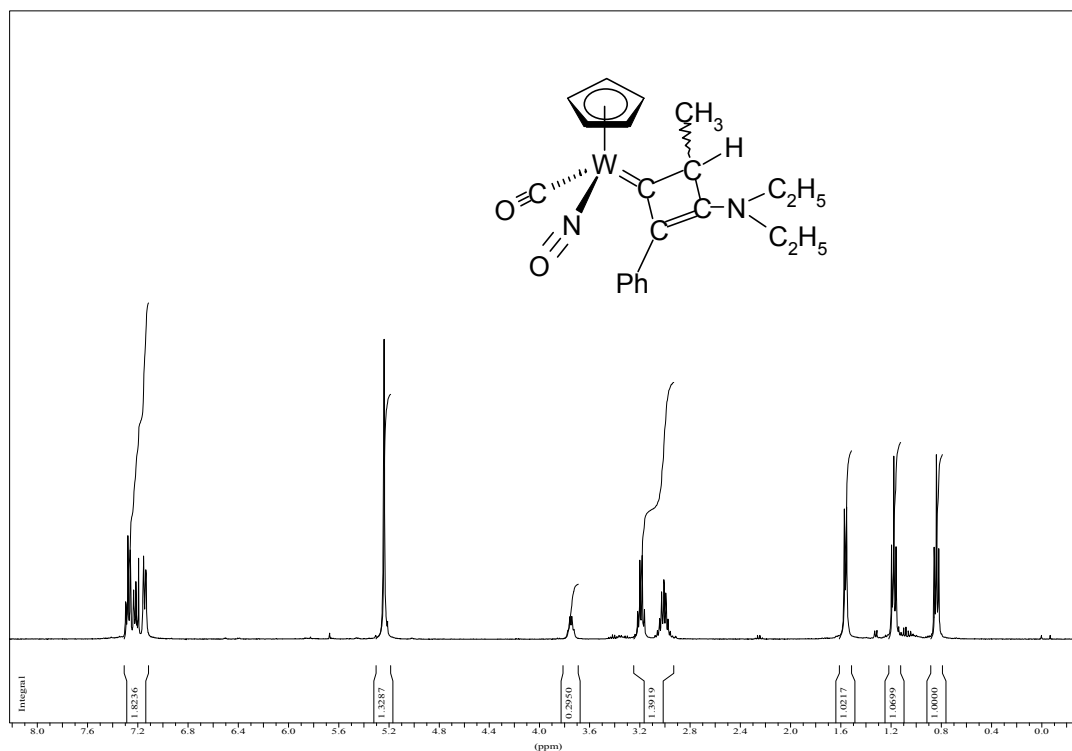


Abb. 85 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**45a**).

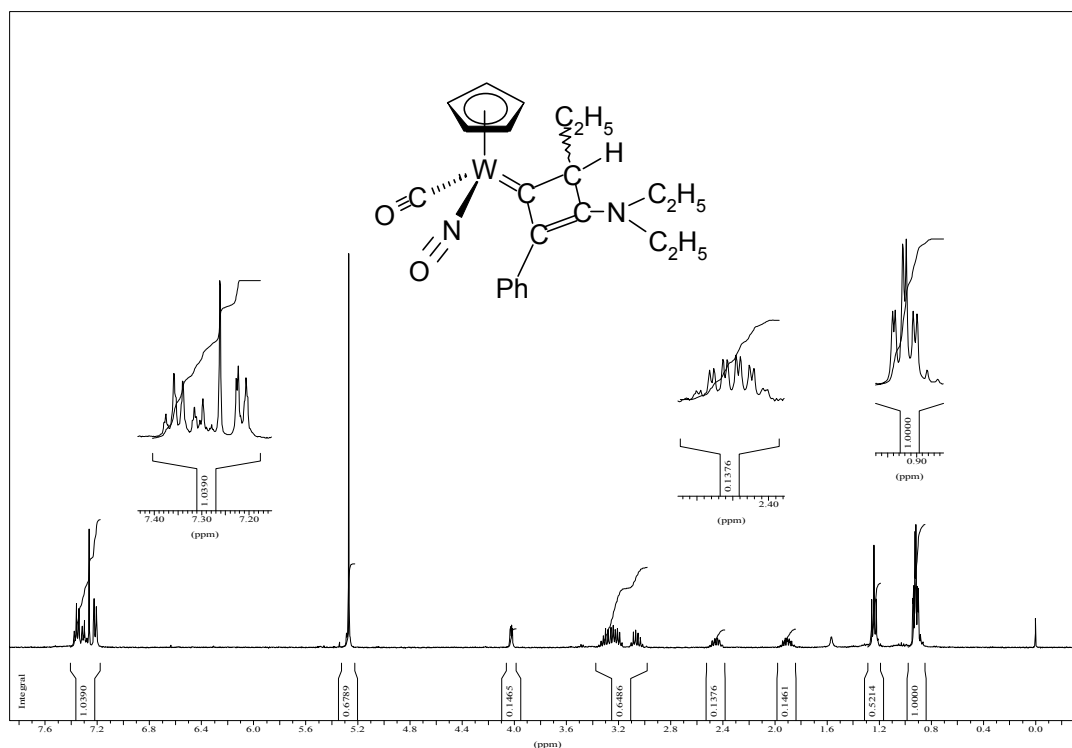


Abb. 86 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**45b**).

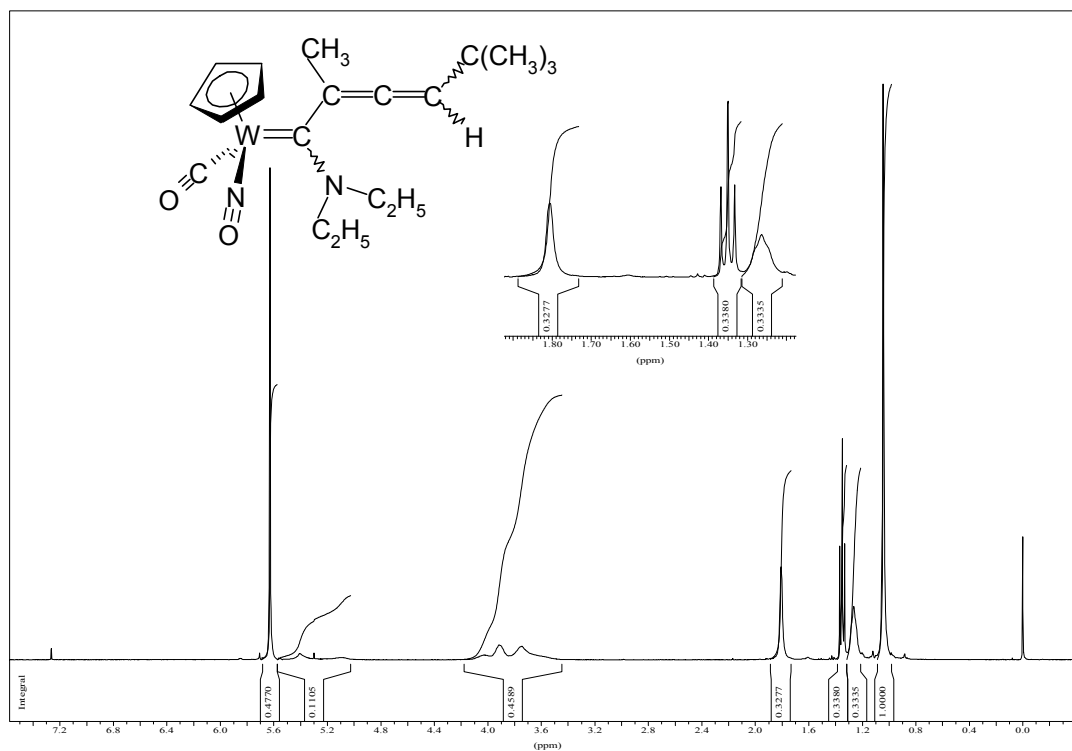


Abb. 87 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz, bei Raumtemperatur) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})]\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (**46a**).

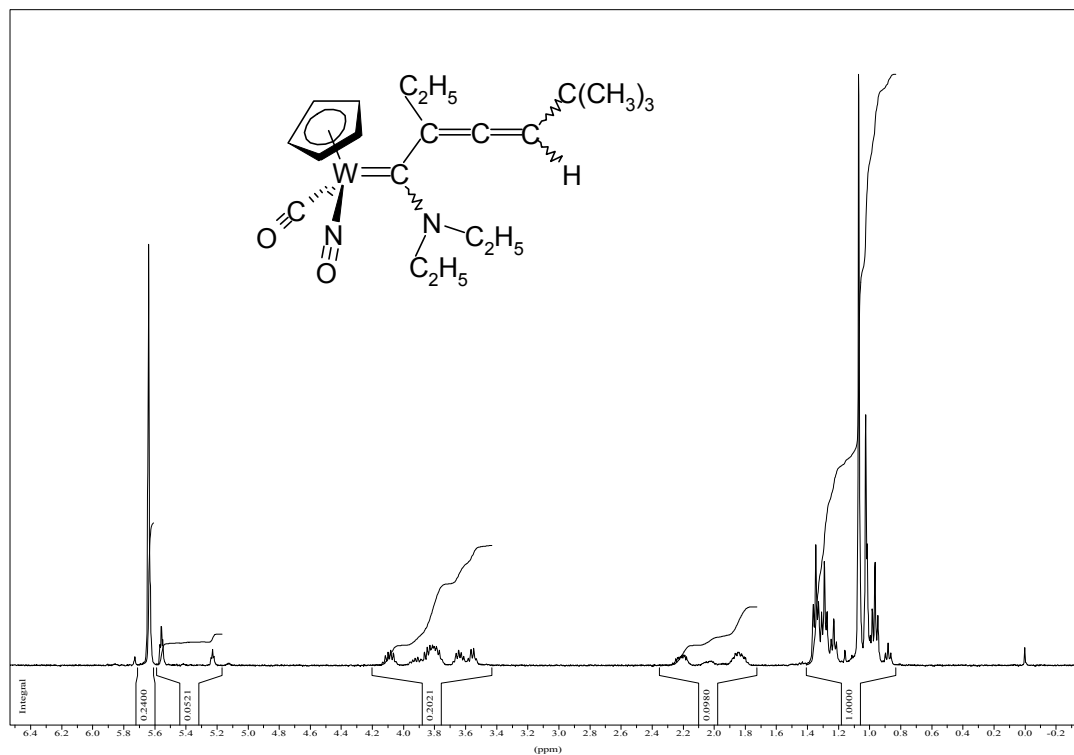


Abb. 88 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz, bei -23°C) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})]\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (**46b**).

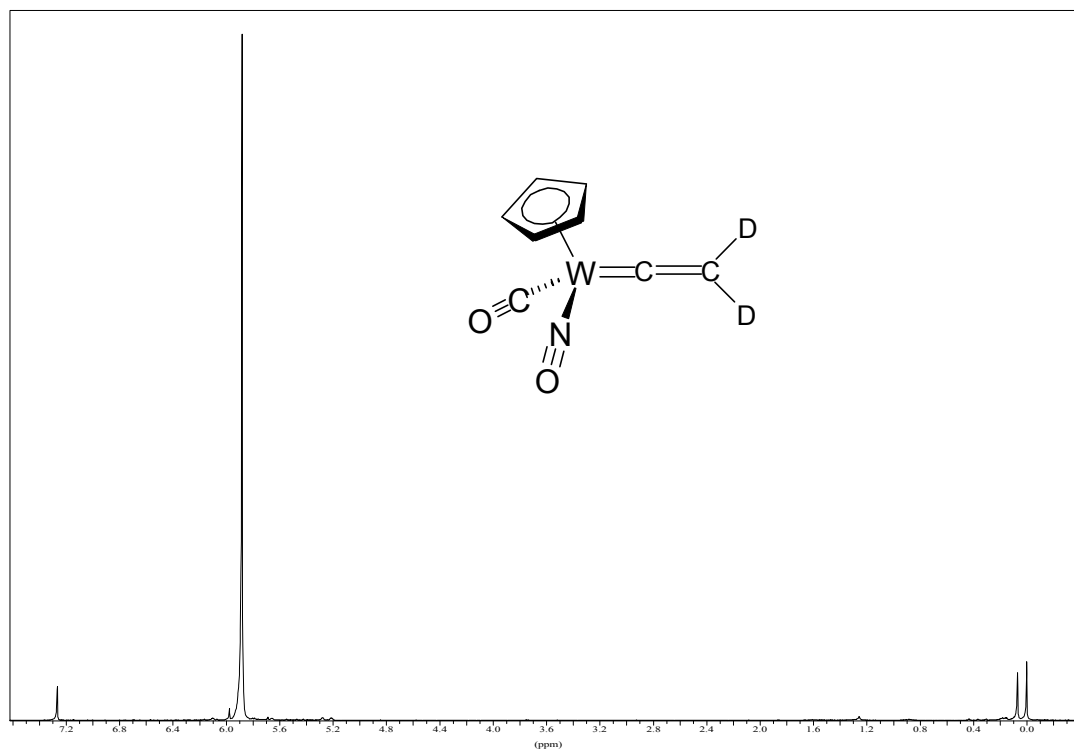


Abb. 89 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(deutero-vinyliden)nitrosyl-wolfram (**47-d₂**).

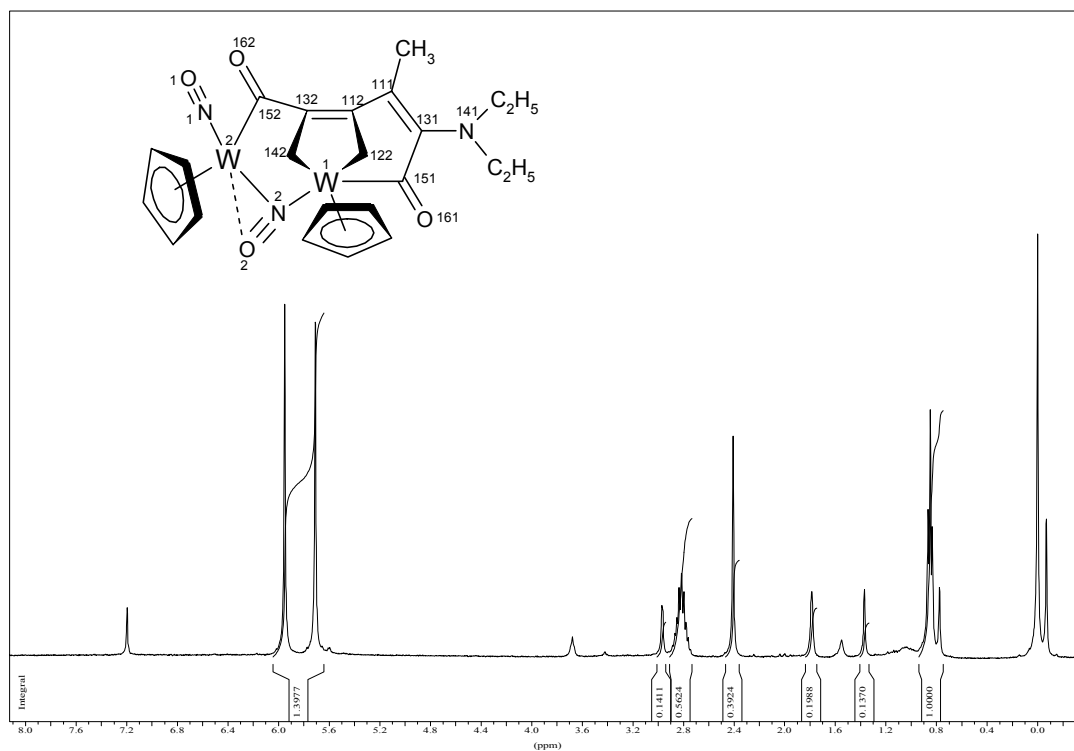


Abb. 90 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von binuklearen Komplex **48**.

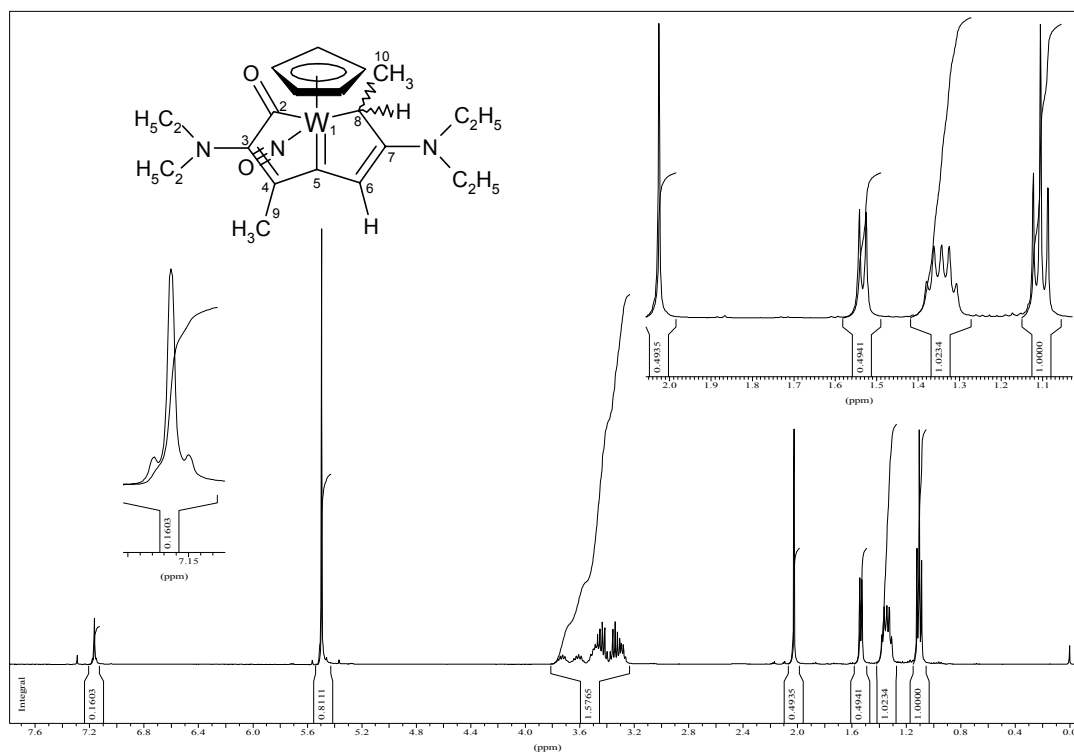


Abb. 91 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von bicyclischer Carbenkomplex **49**.

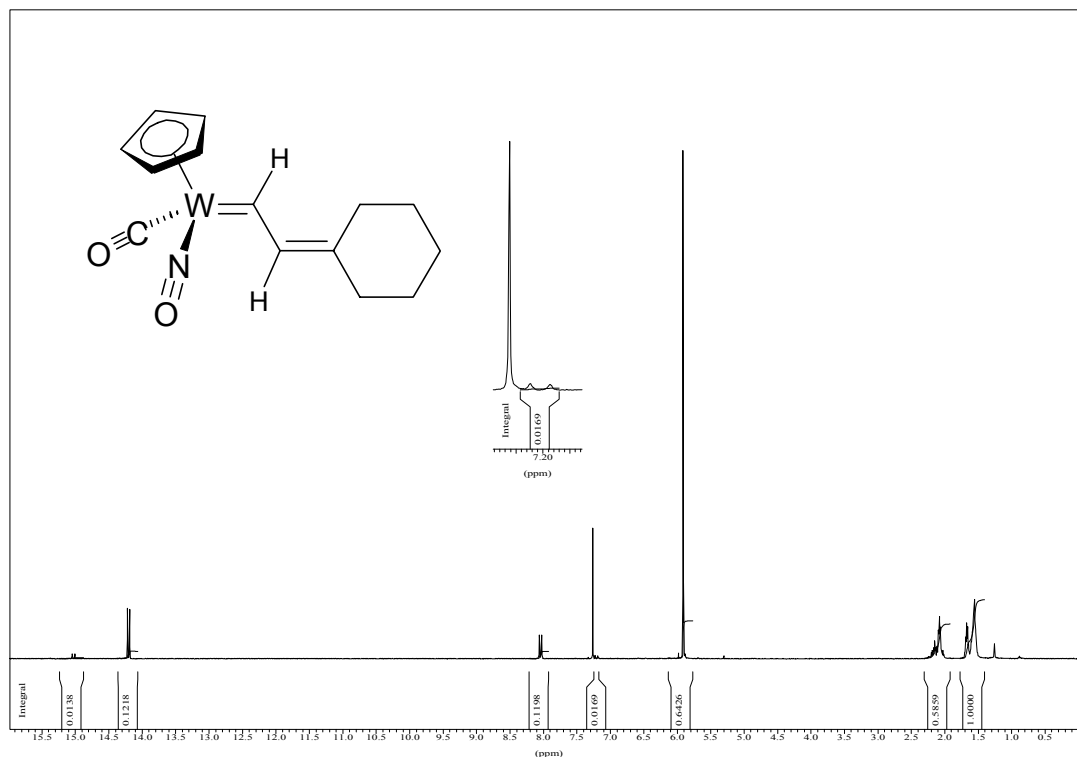


Abb. 92 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**58a**).

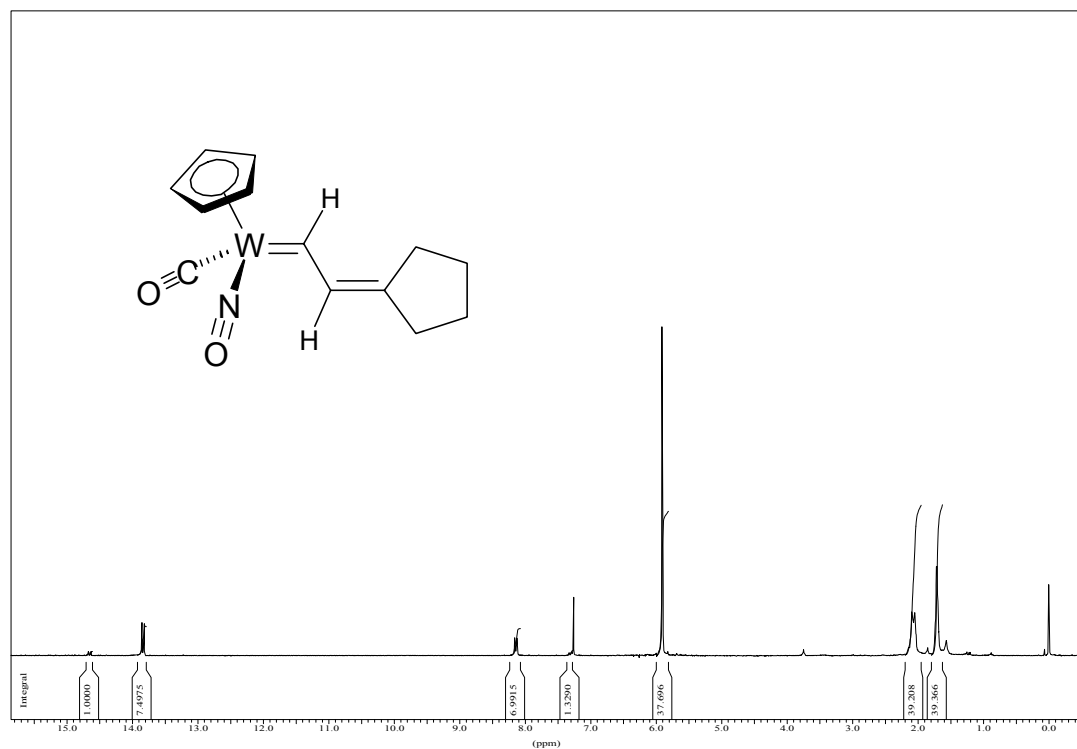


Abb. 93 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclopentyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**58b**).

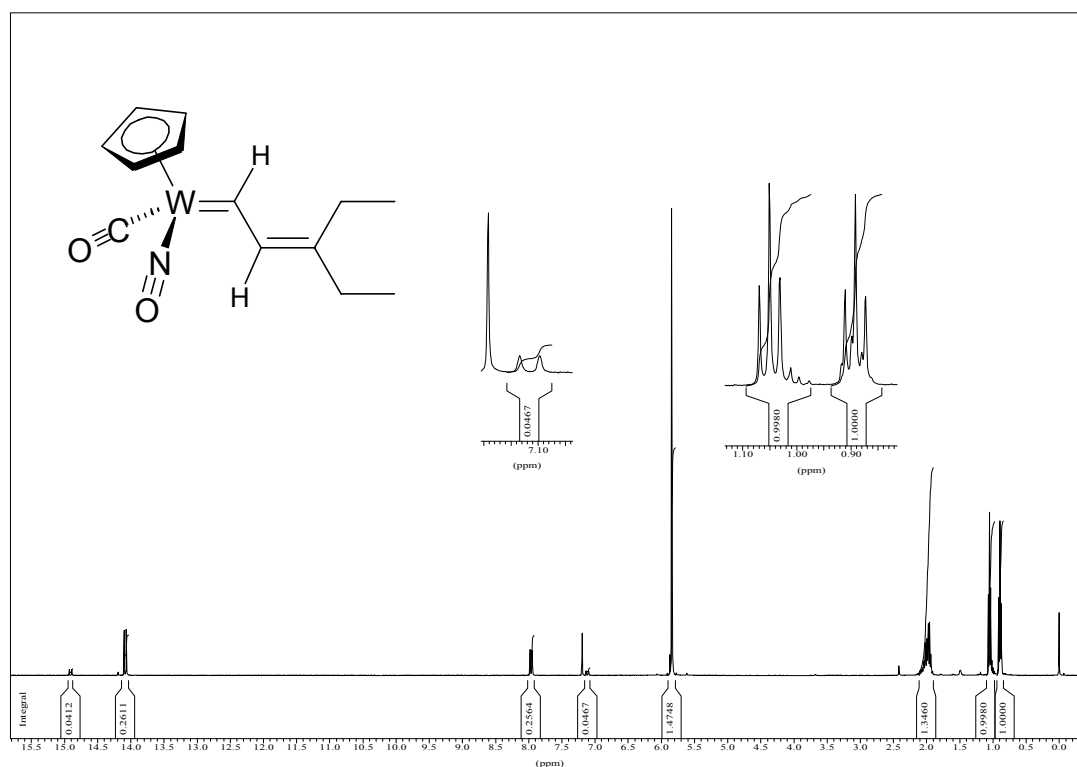


Abb. 94 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(3-ethyl-2-pentenyliden)nitrosyl]-wolfram (**58c**).



Abb. 95 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-(2-methylpropyl)-5-methyl-2-hexenyliden]nitrosyl]-wolfram (**58d**).

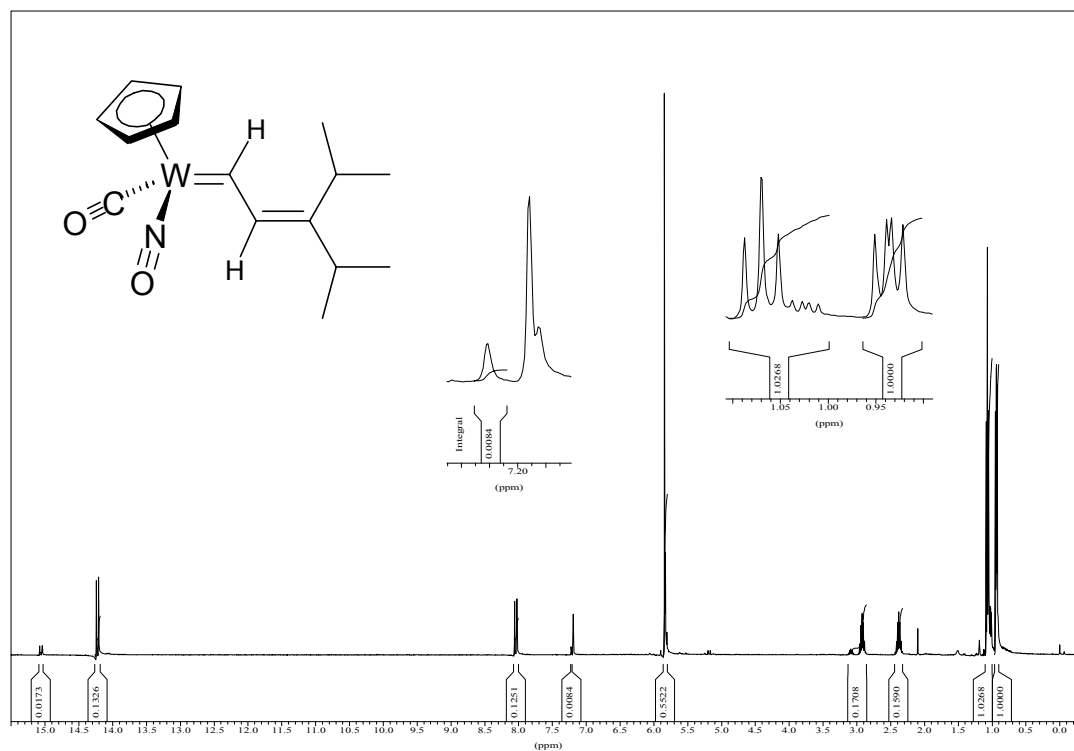


Abb. 96 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-isopropyl-4-methyl-2-pentenyliden]nitrosyl-wolfram (**58e**).

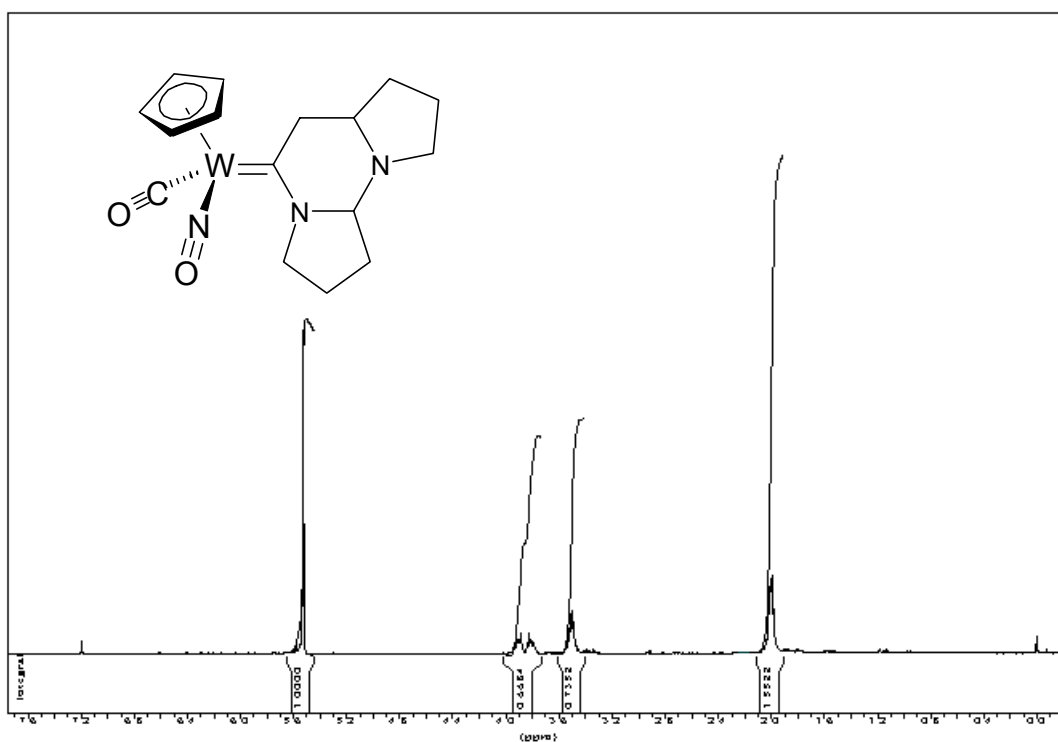


Abb. 97 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Tricyclischer Carbenkomplex **61**.

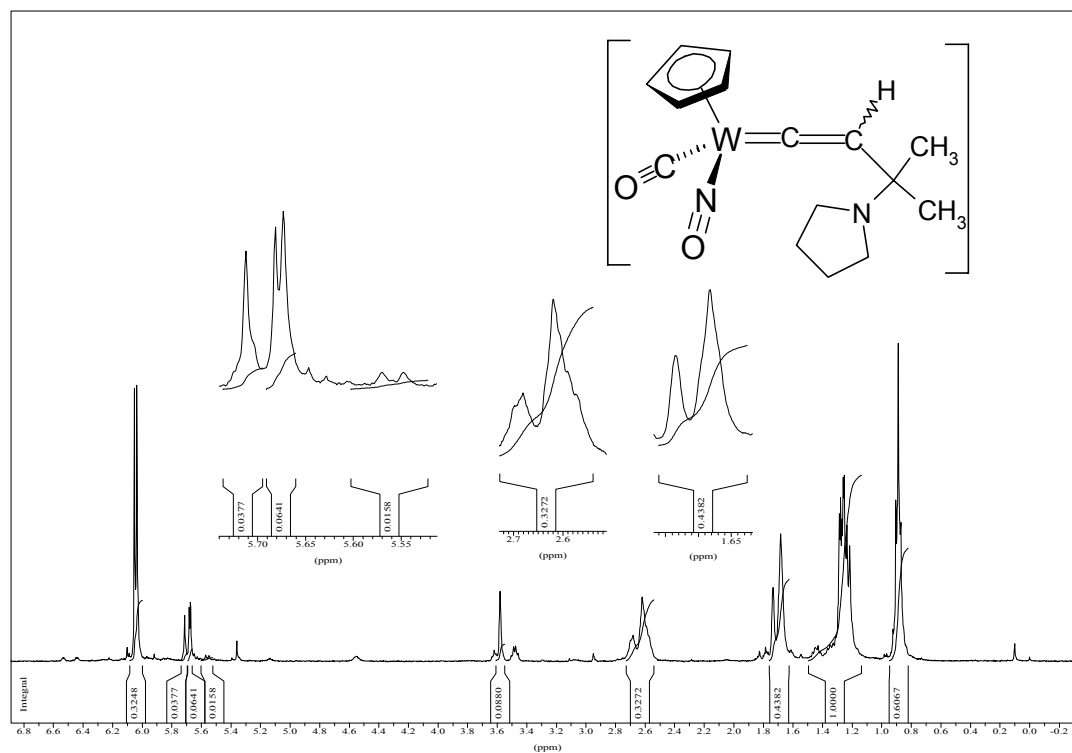


Abb. 98 ^1H -NMR Spektrum ($\text{THF-}d_8$, 400,13 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$) von η^1 -Vinylidenkomplex Zwischenprodukt **63g**.

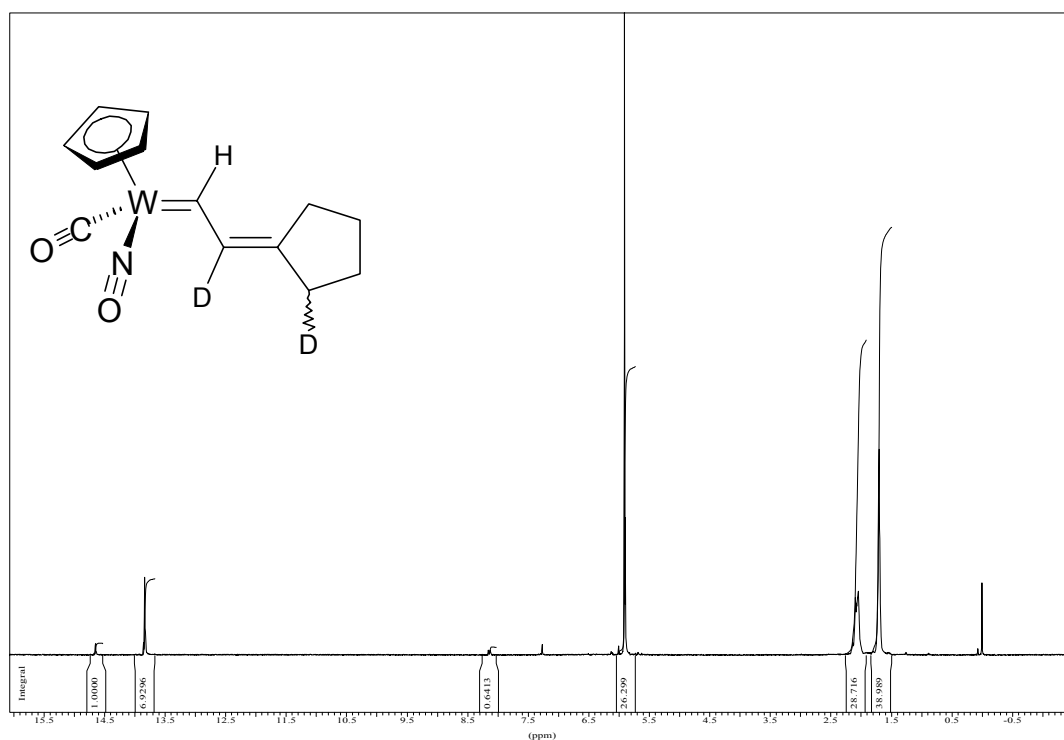


Abb. 99 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-deutero-2-(2'-deuterocyclopentyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**64**).

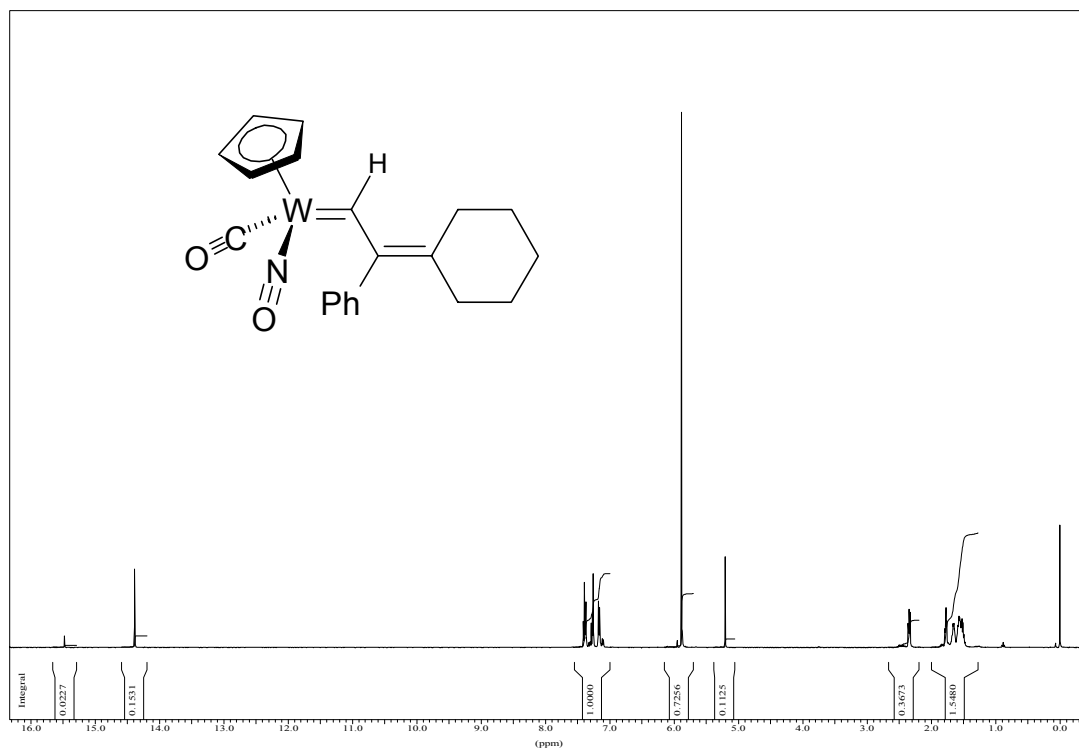


Abb. 100 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden-2-phenyl)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**67a**).

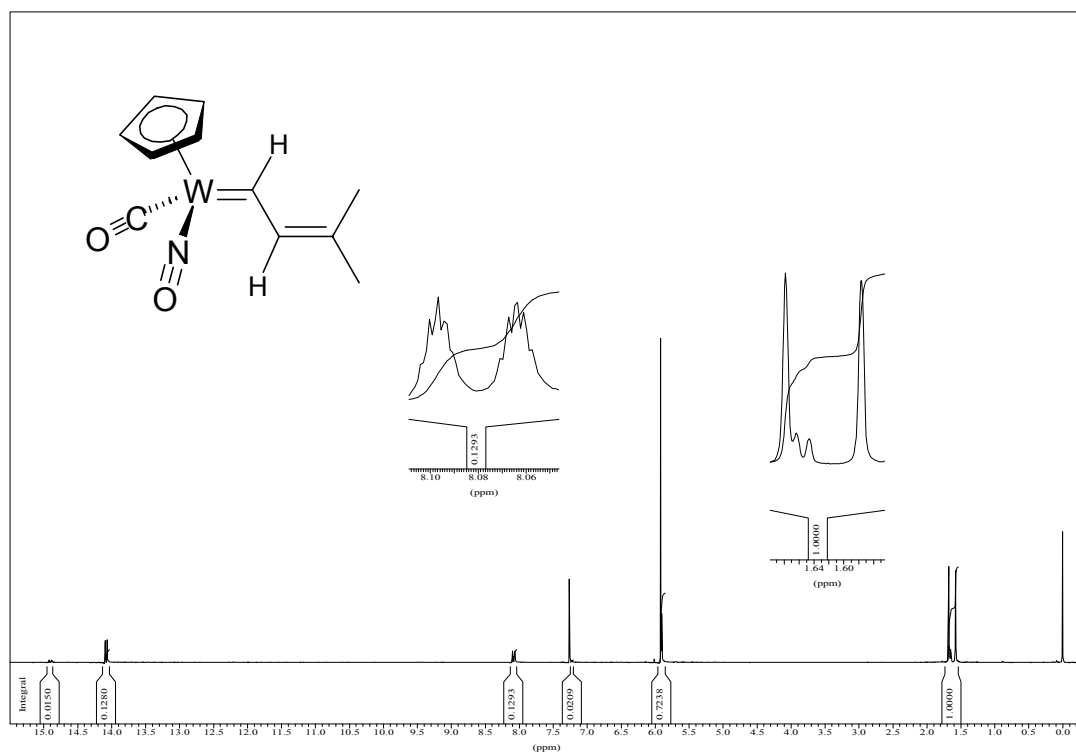


Abb. 101 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-methyl-2-butenyliden]nitrosyl-wolfram (**67b**).

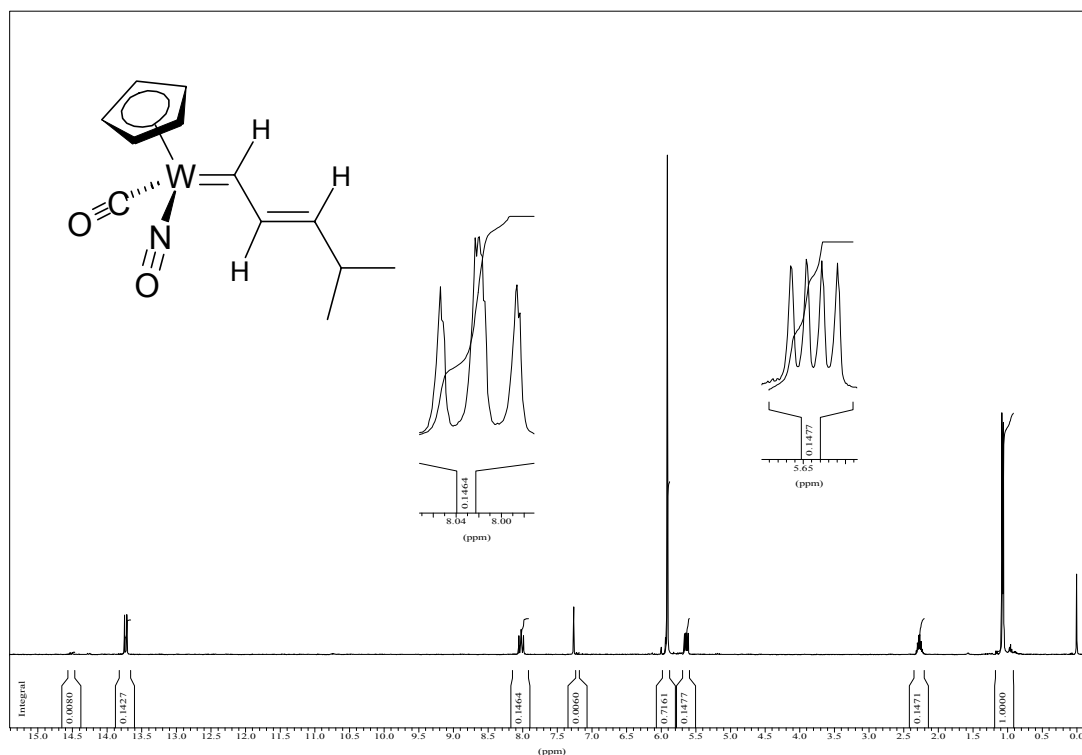


Abb. 102 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-methyl-2-pentenyliden]nitrosyl-wolfram (**67c**).

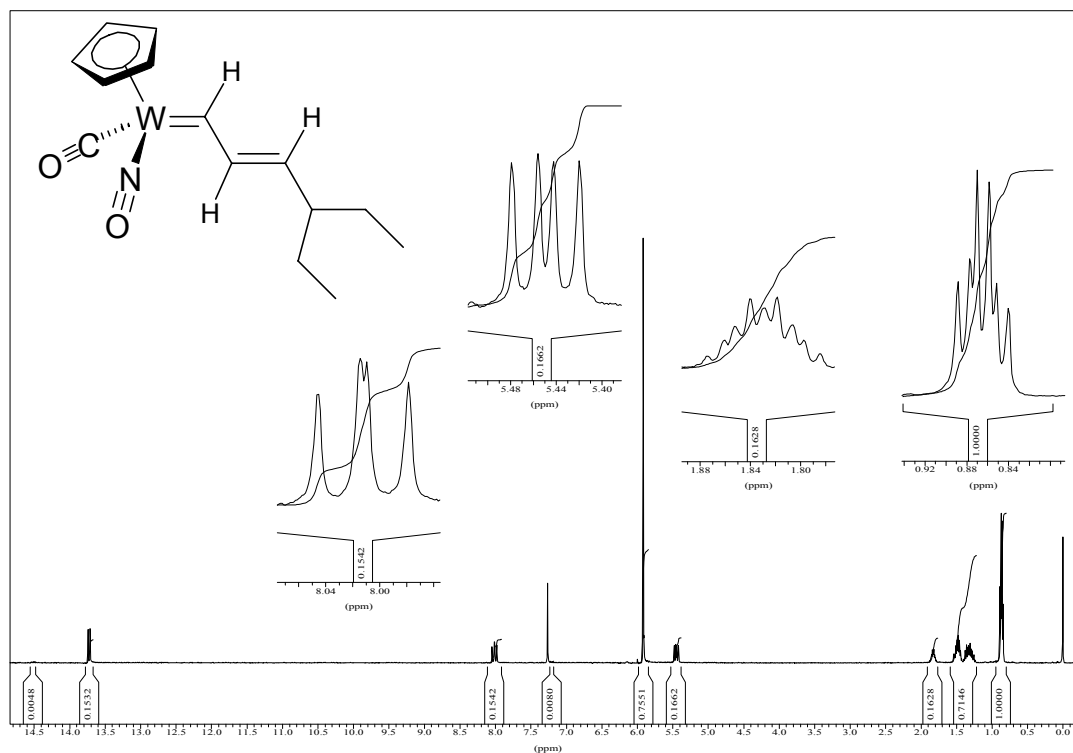


Abb. 103 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (**67d**).

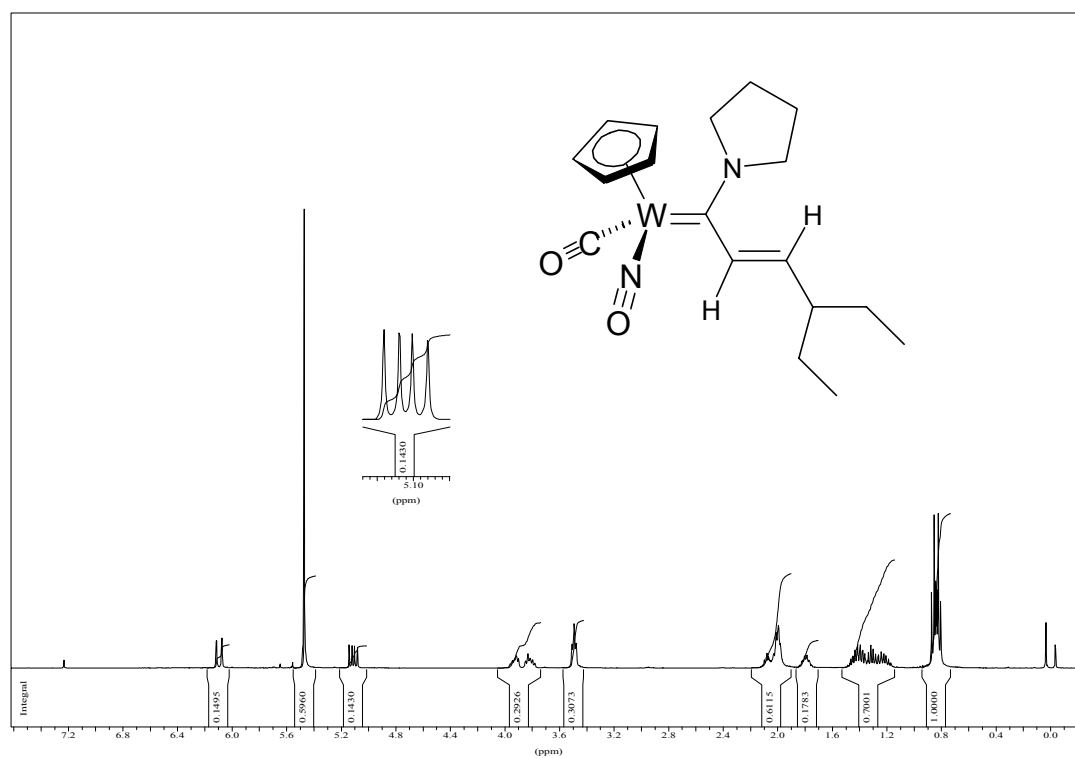


Abb. 104 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400,13 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-1-(N-pyrrolidino)-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (**68**).

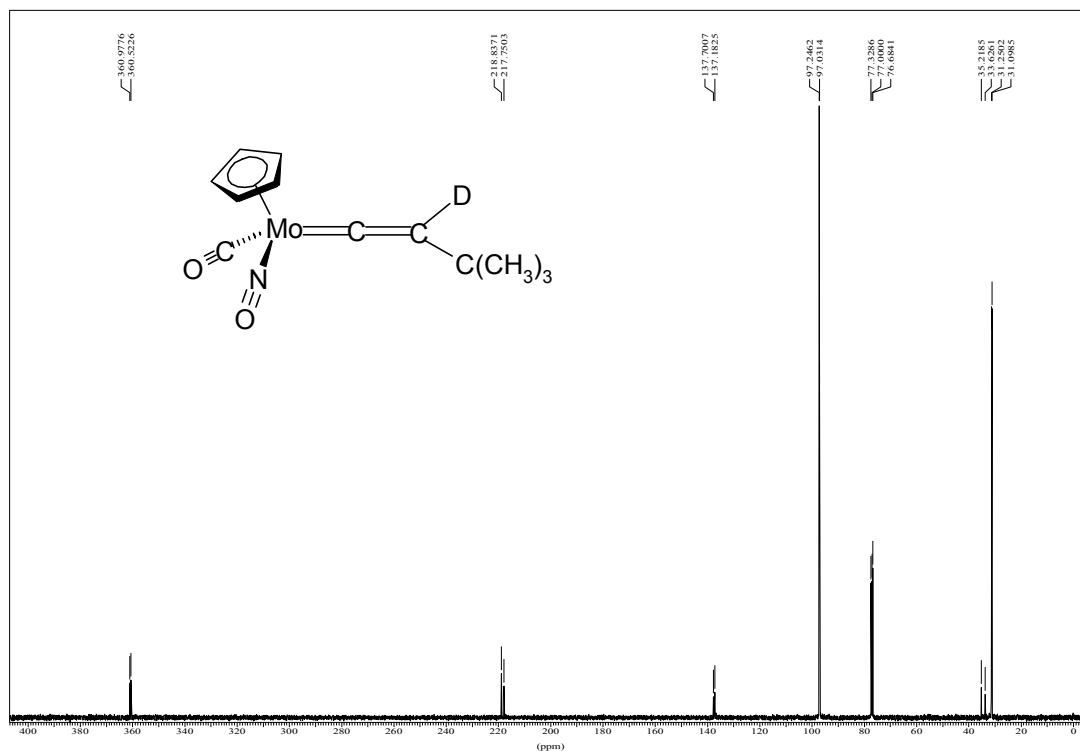
2 ^{13}C NMR-Spektren

Abb. 105 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-deutero-3,3-dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-molybdän (**14-d**).

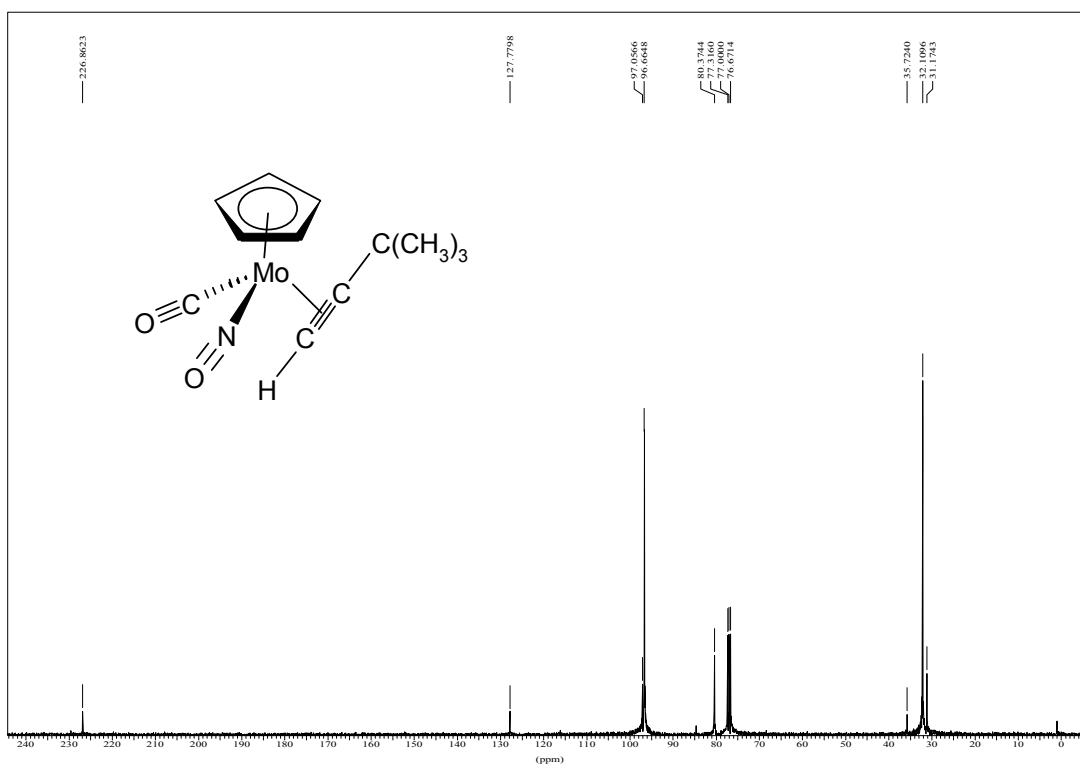


Abb. 106 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 100,61 MHz) von η^2 -(*tert*-Butylacetylen)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl-molybdän (**39**).

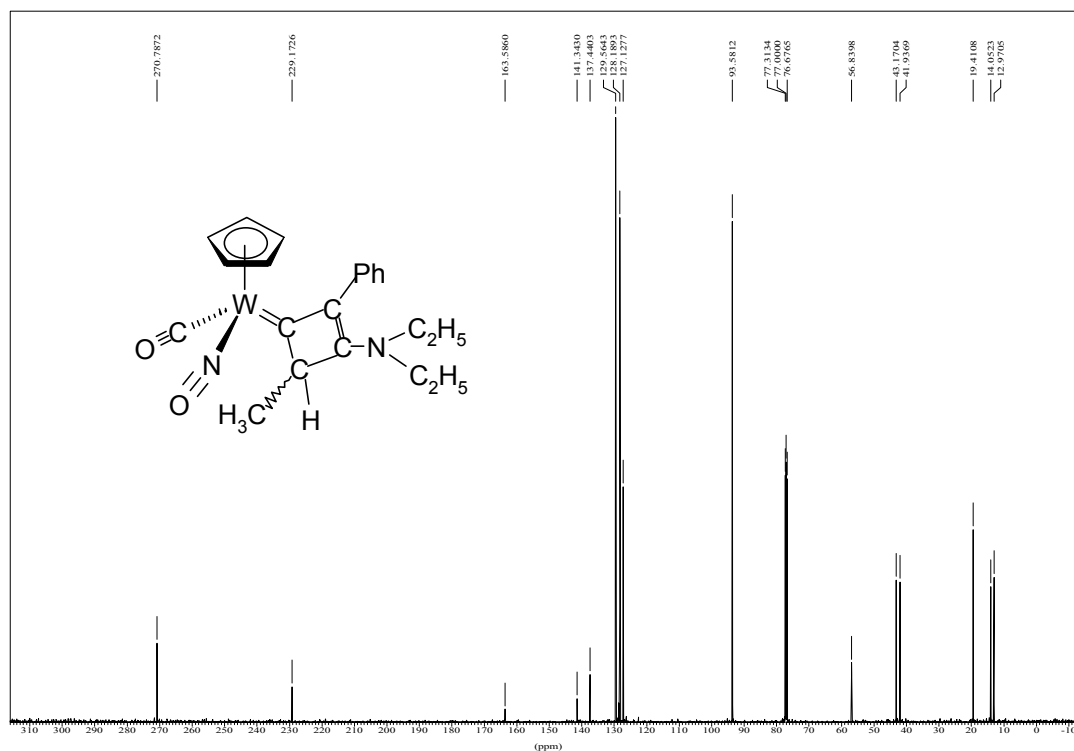


Abb. 107 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**44a**).

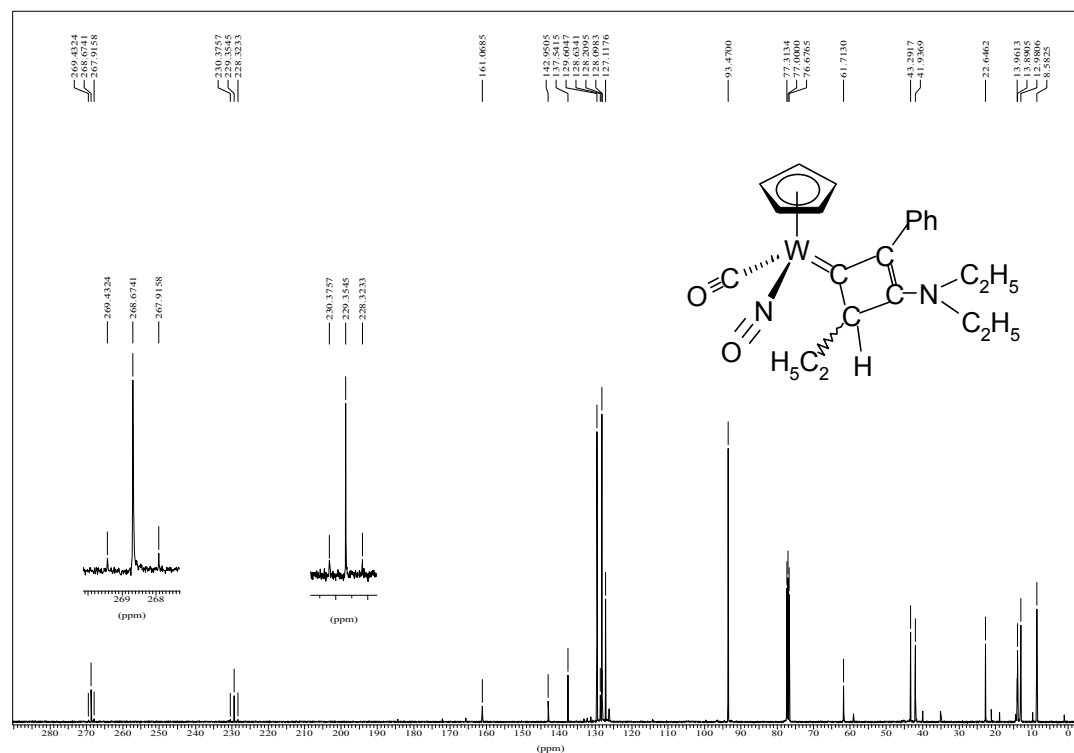


Abb. 108 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**44b**).

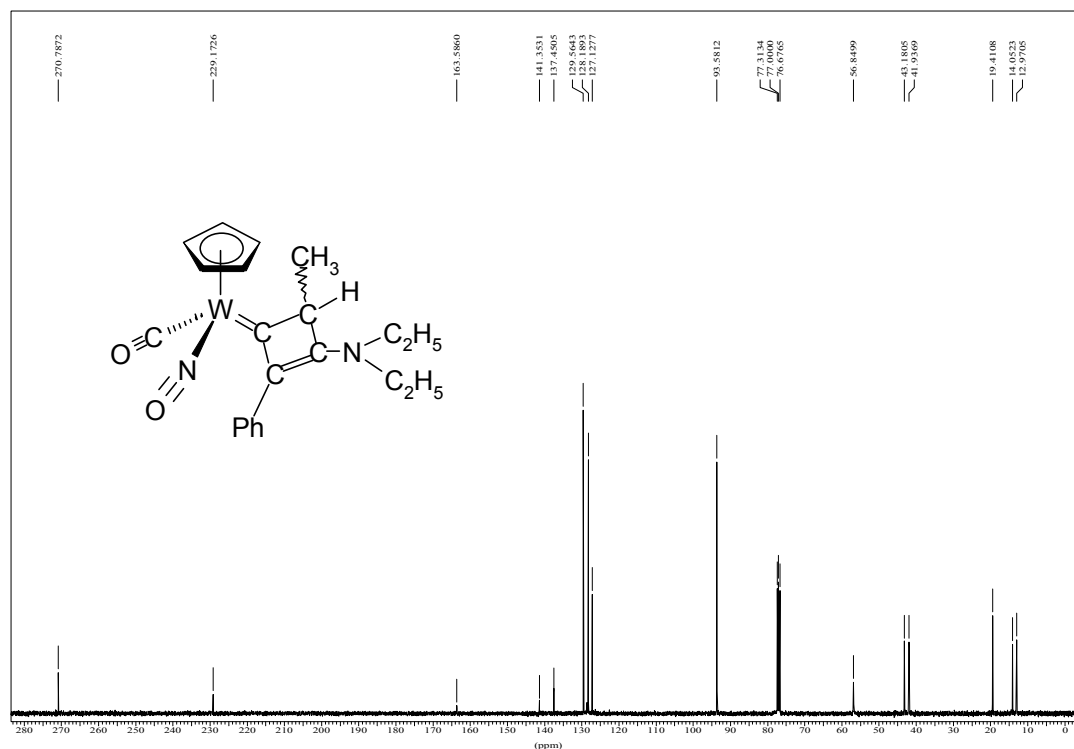


Abb. 109 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**45a**).

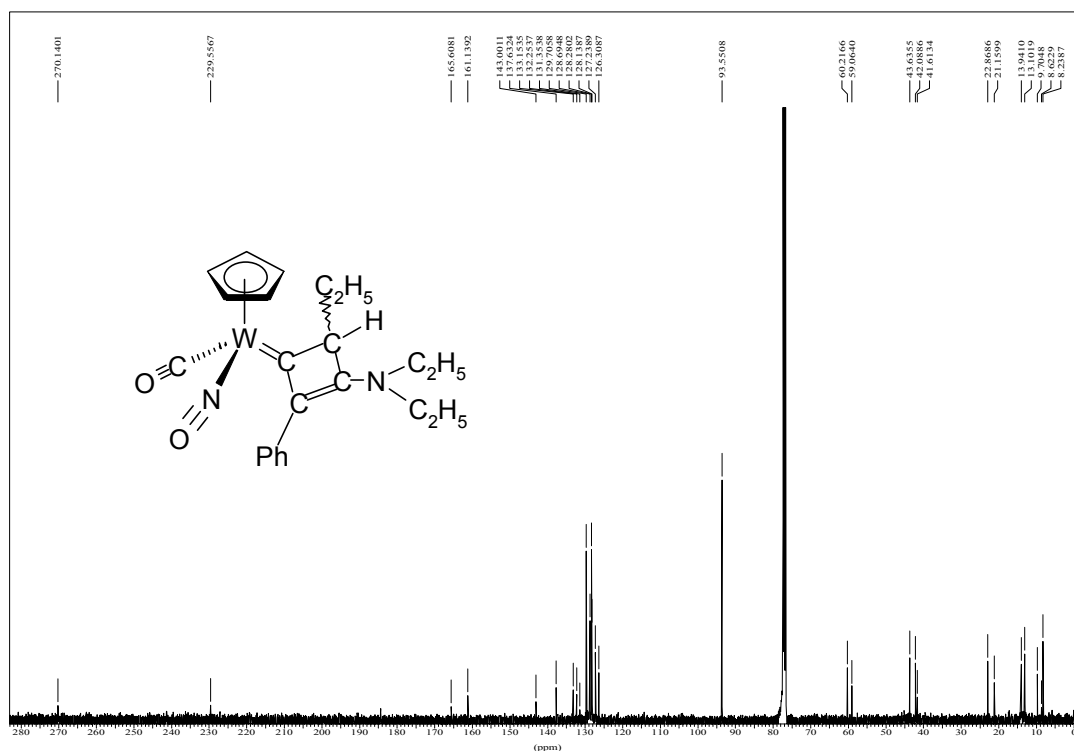


Abb. 110 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**45b**).

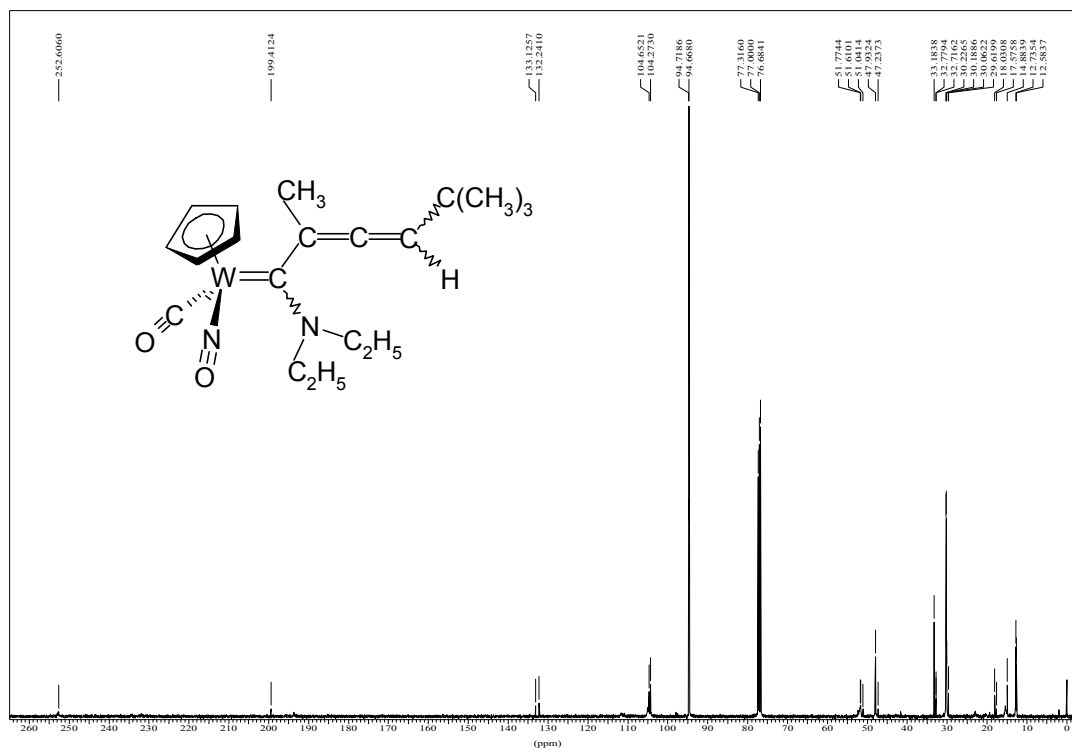


Abb. 111 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz, bei -30°C) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})]\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (**46a**).

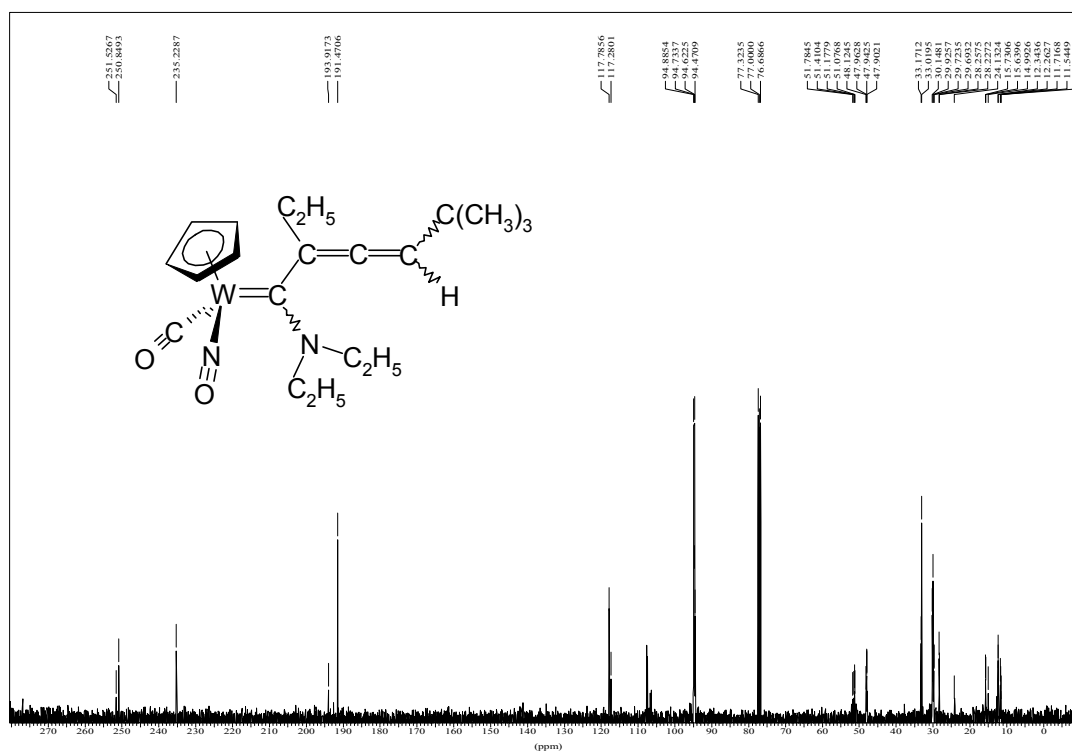


Abb. 112 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz, bei -23°C) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})]\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (**46b**).

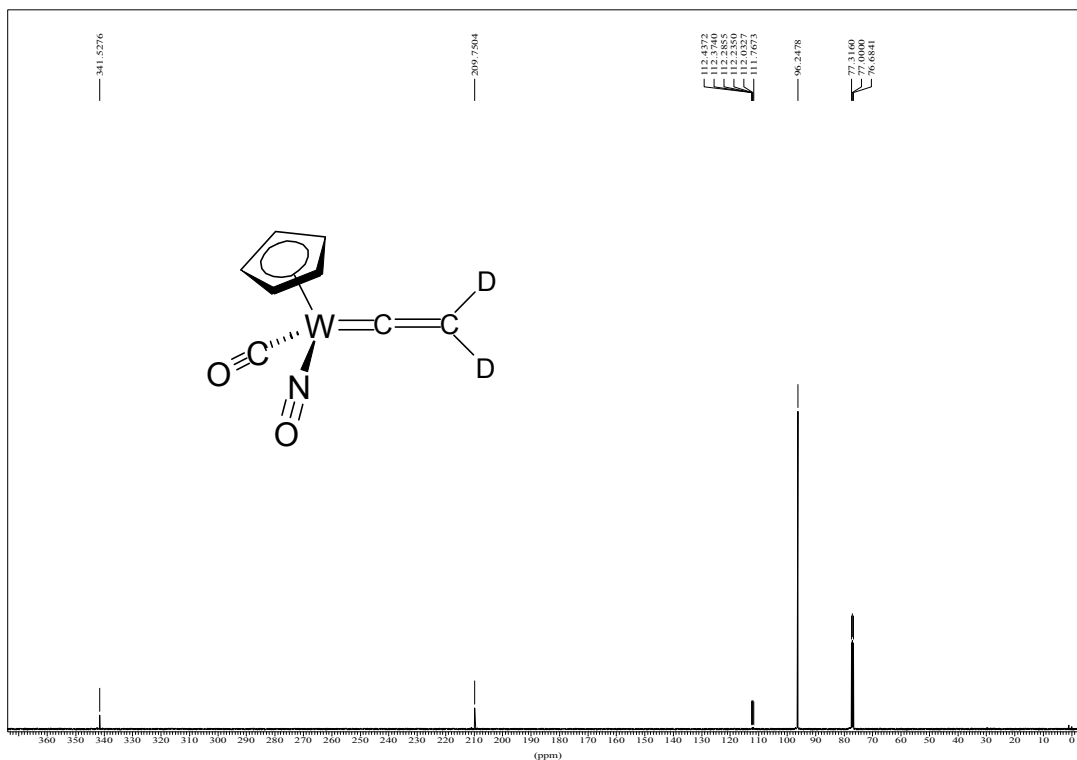


Abb. 113 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(deutero-vinyliden)nitrosyl-wolfram (**47- d_2**).

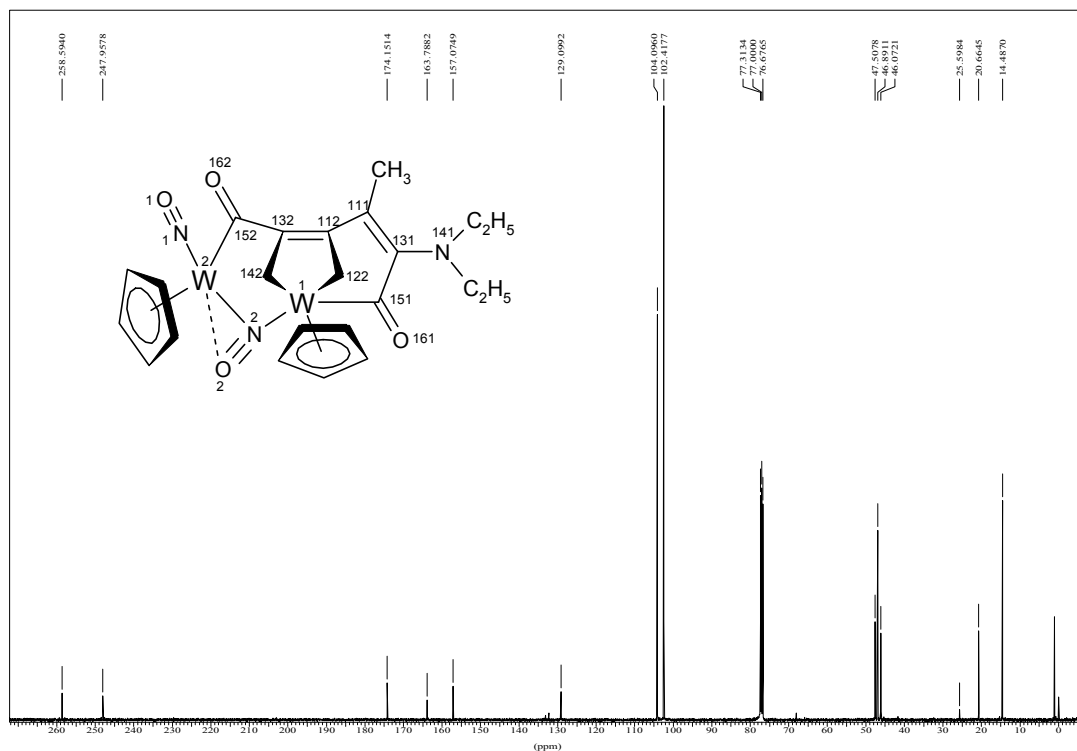


Abb. 114 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von binukleare Komplex **48**.

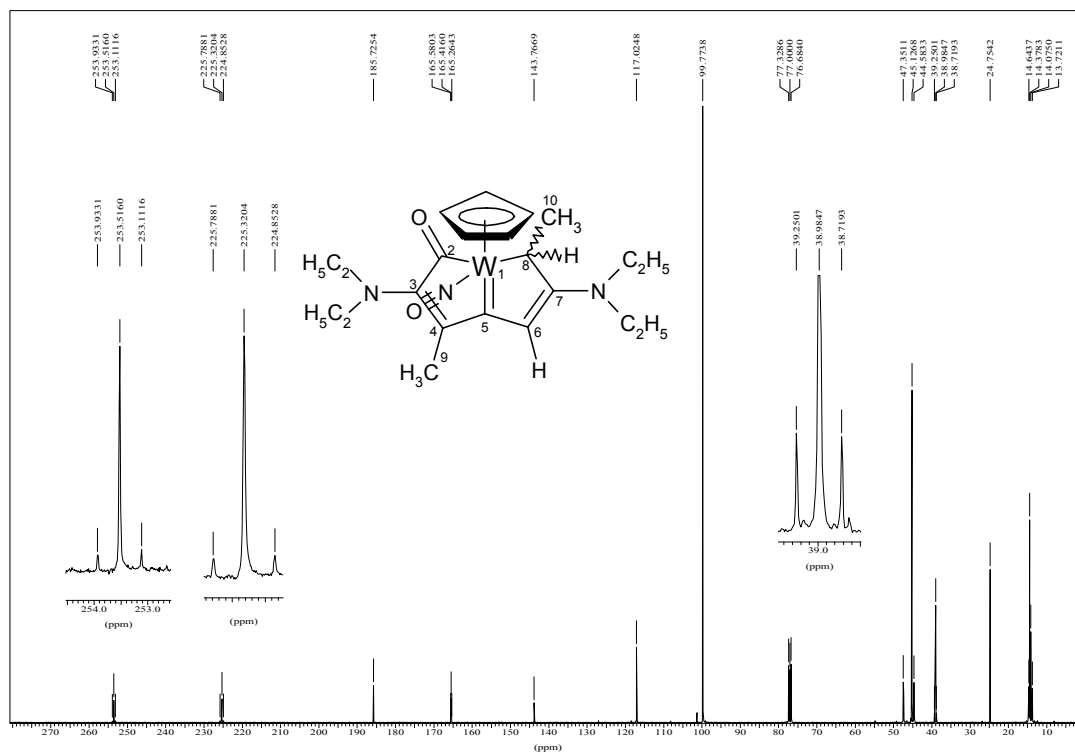


Abb. 115 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 100,61 MHz) von bicyclischer Carbenkomplex **49**.

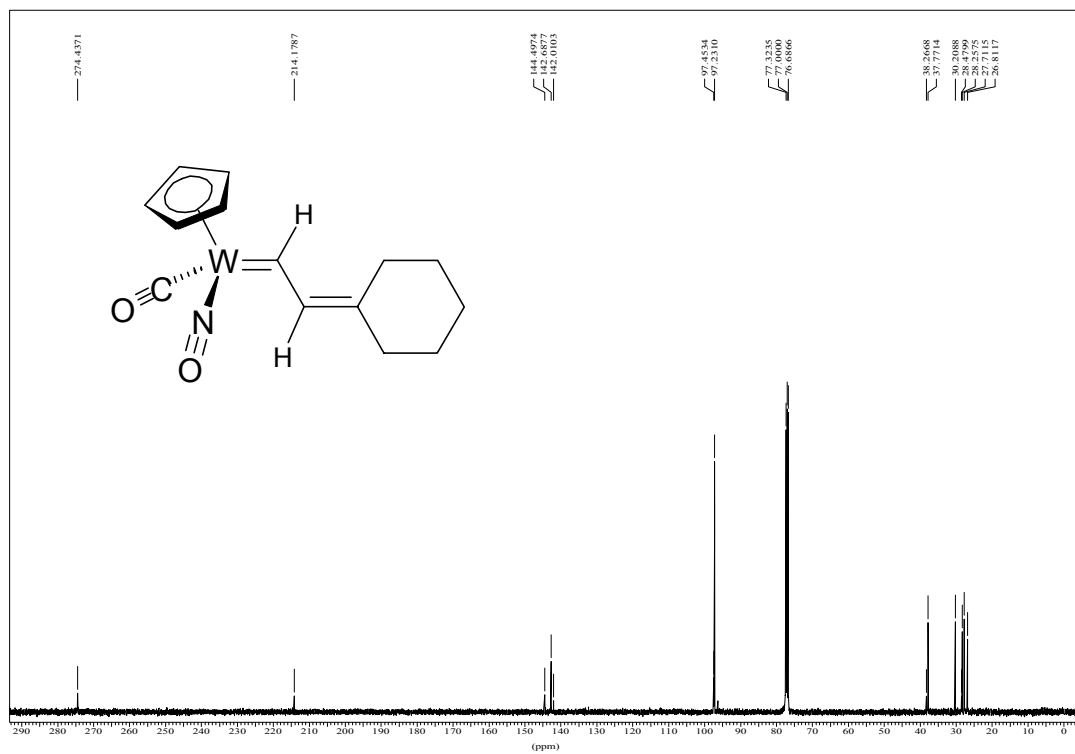


Abb. 116 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 100,61 MHz) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**58a**).

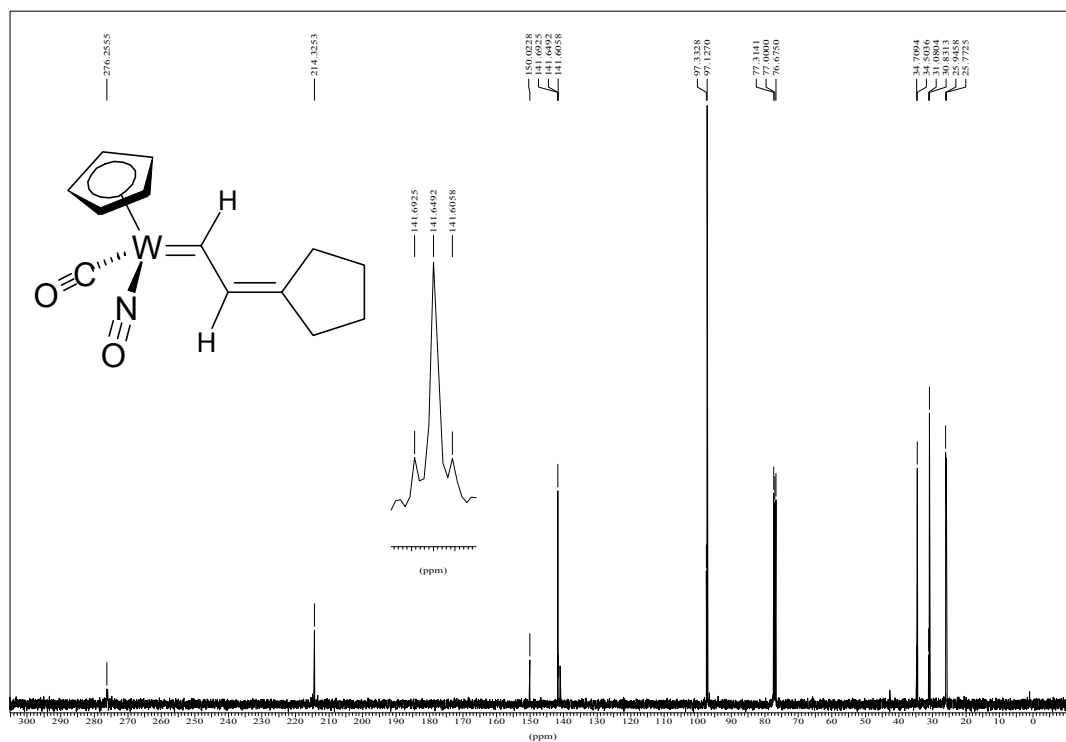


Abb. 117 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclopentyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**58b**).

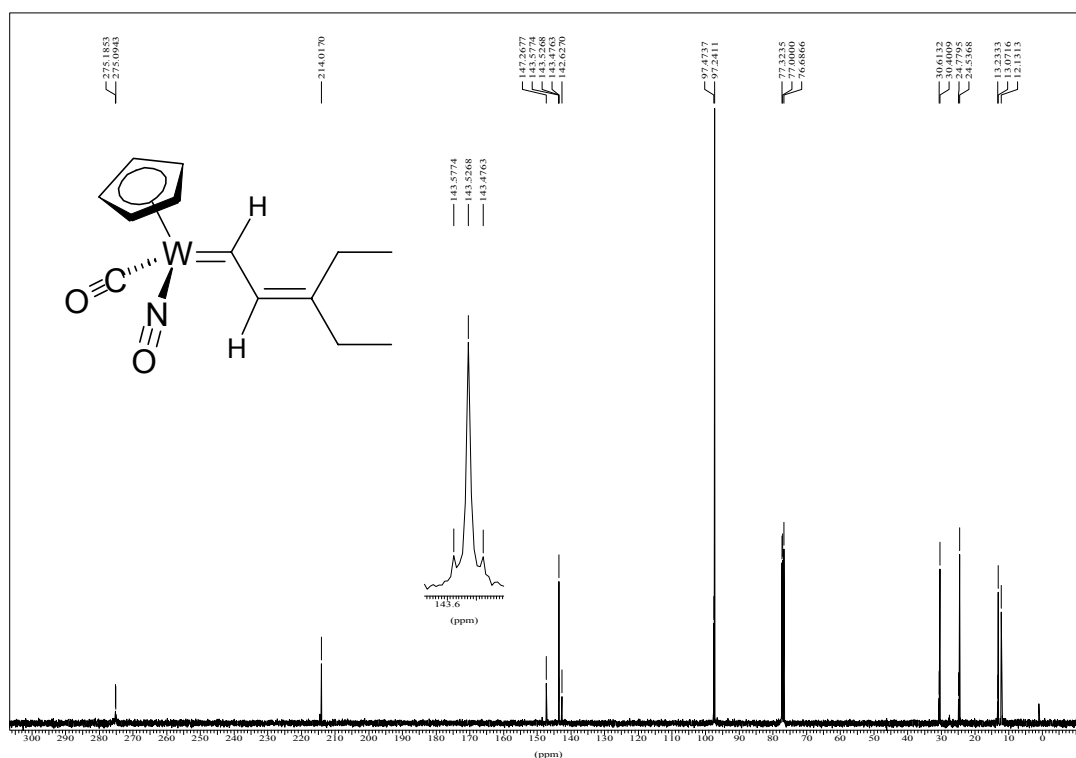
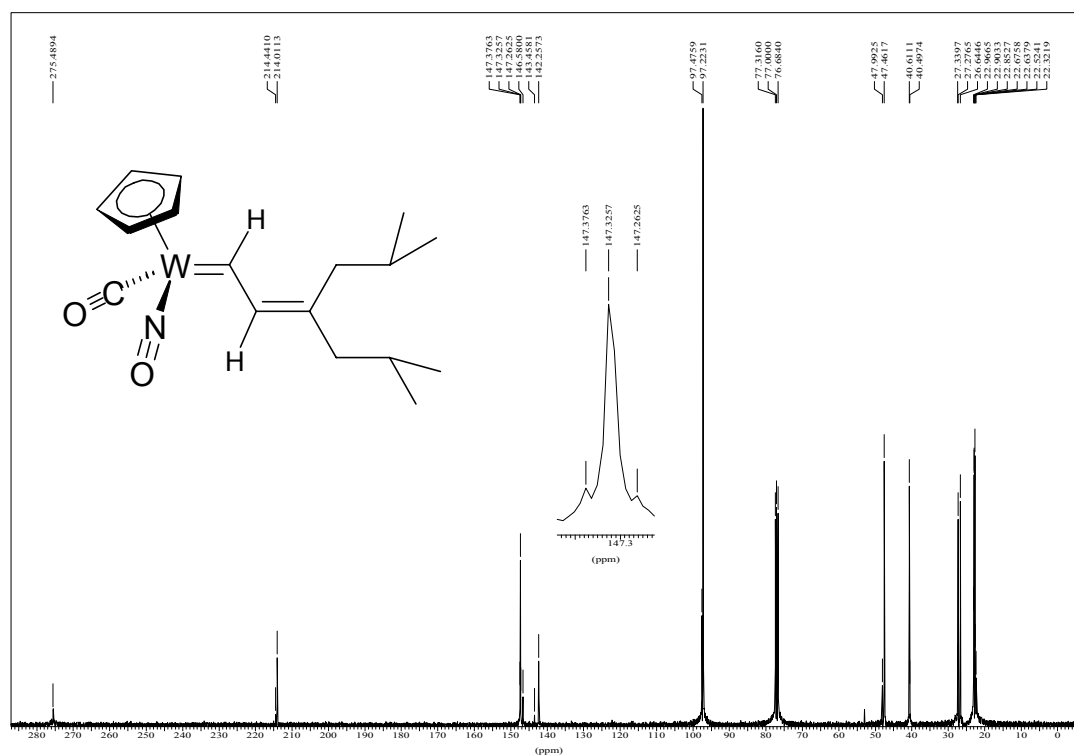


Abb. 118 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(3-ethyl-2-pentenyliden)]nitrosyl-wolfram (**58c**).



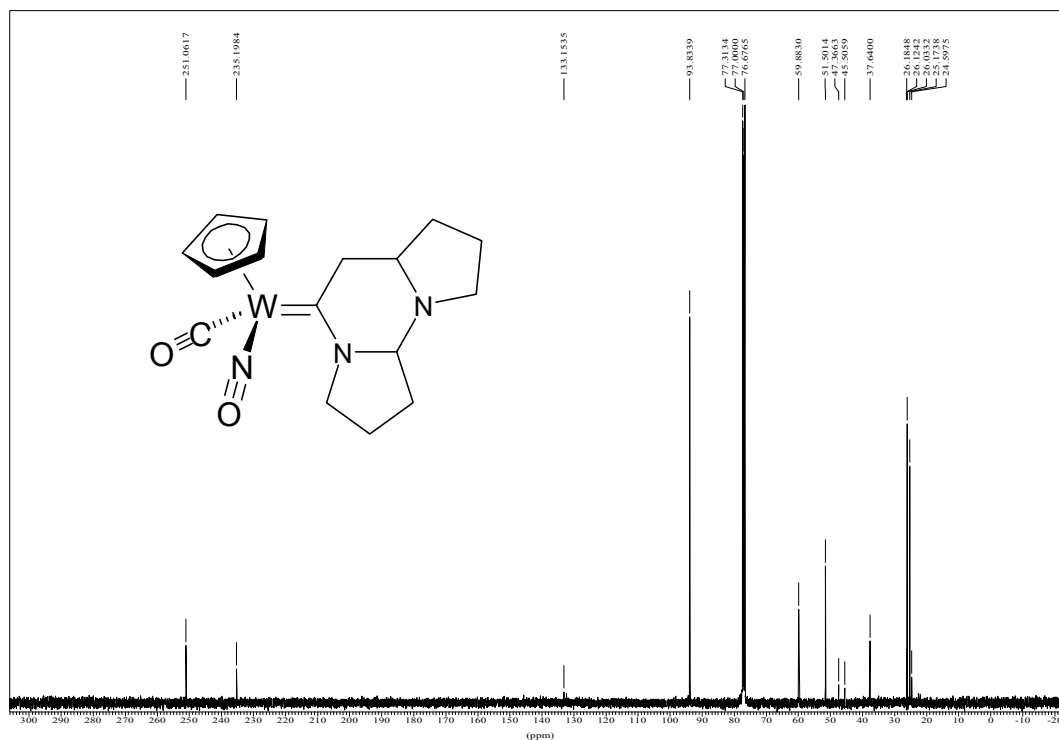


Abb. 121 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Tricyclischer Carbenkomplexes **61**.

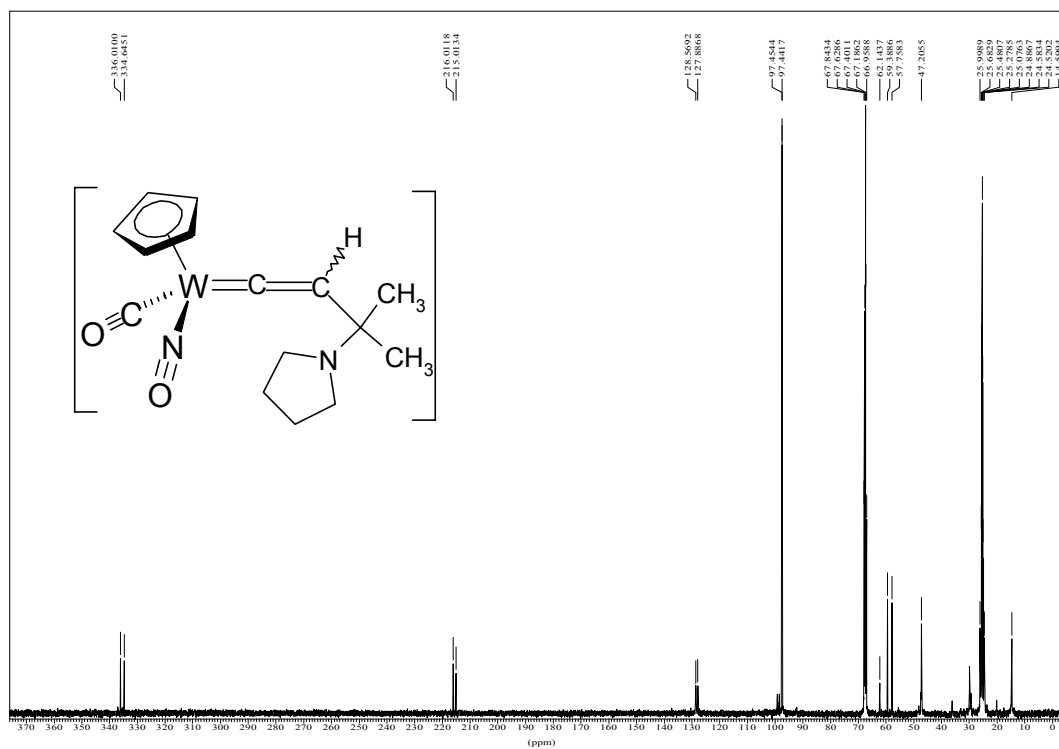


Abb. 122 ^{13}C -NMR Spektrum ($\text{THF}-d_8$, 100,61 MHz, -70°C) von η^1 -Vinylidenkomplex Zwischenprodukt **63g**.

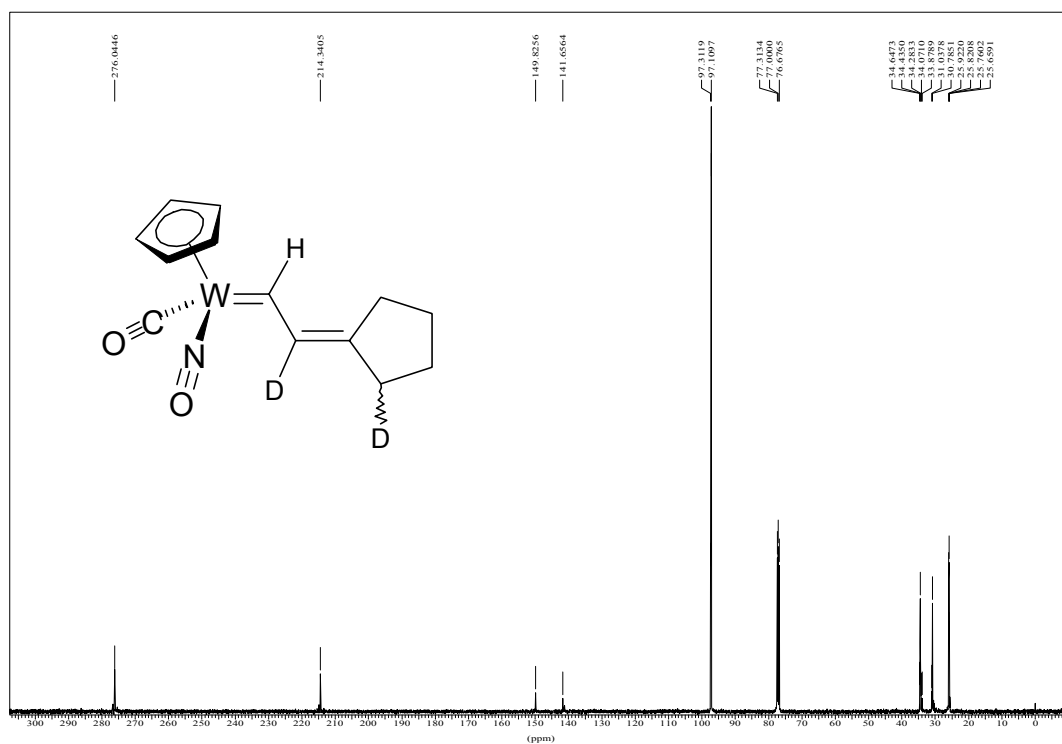


Abb. 123 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-deutero-2-(2'-deuterocyclopentyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**64**).

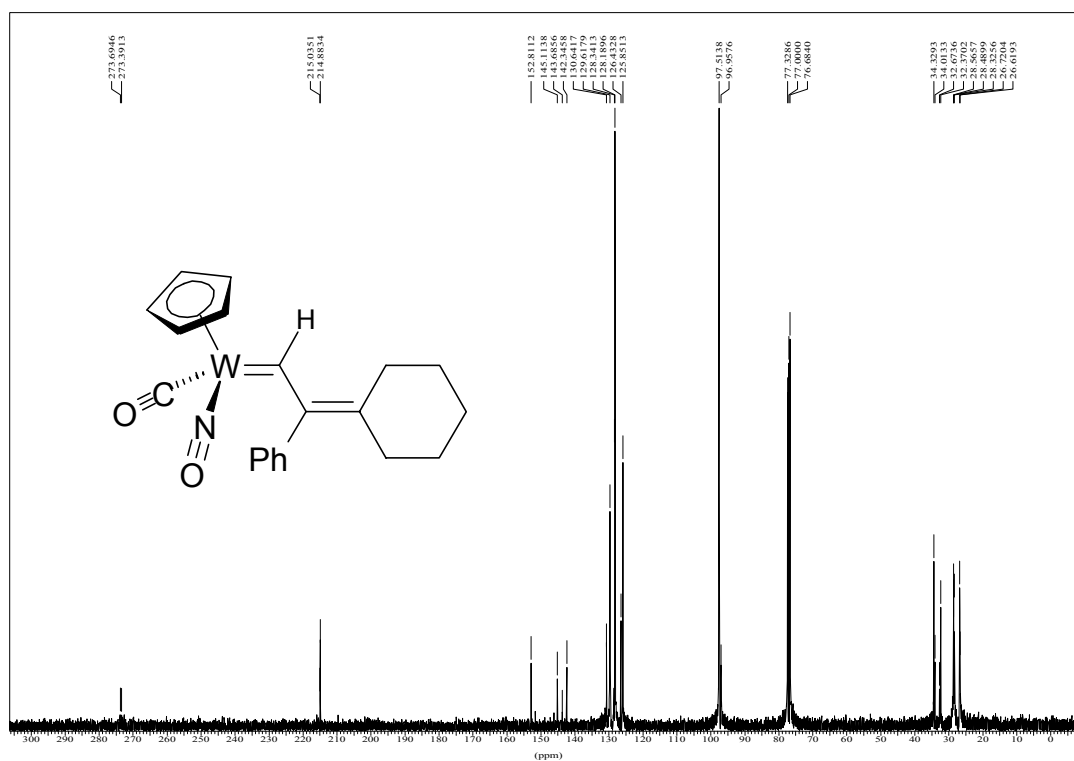


Abb. 124 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden-2-phenyl)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**67a**).

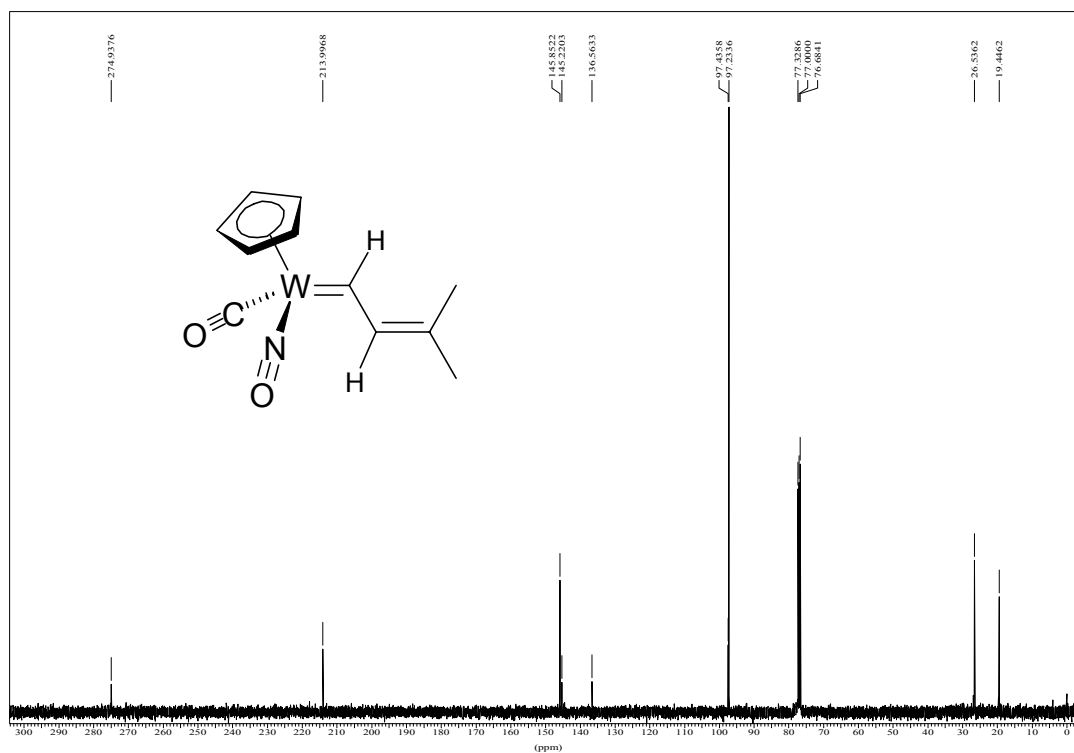


Abb. 125 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-methyl-2-butenyliden]nitrosyl-wolfram (**67b**).

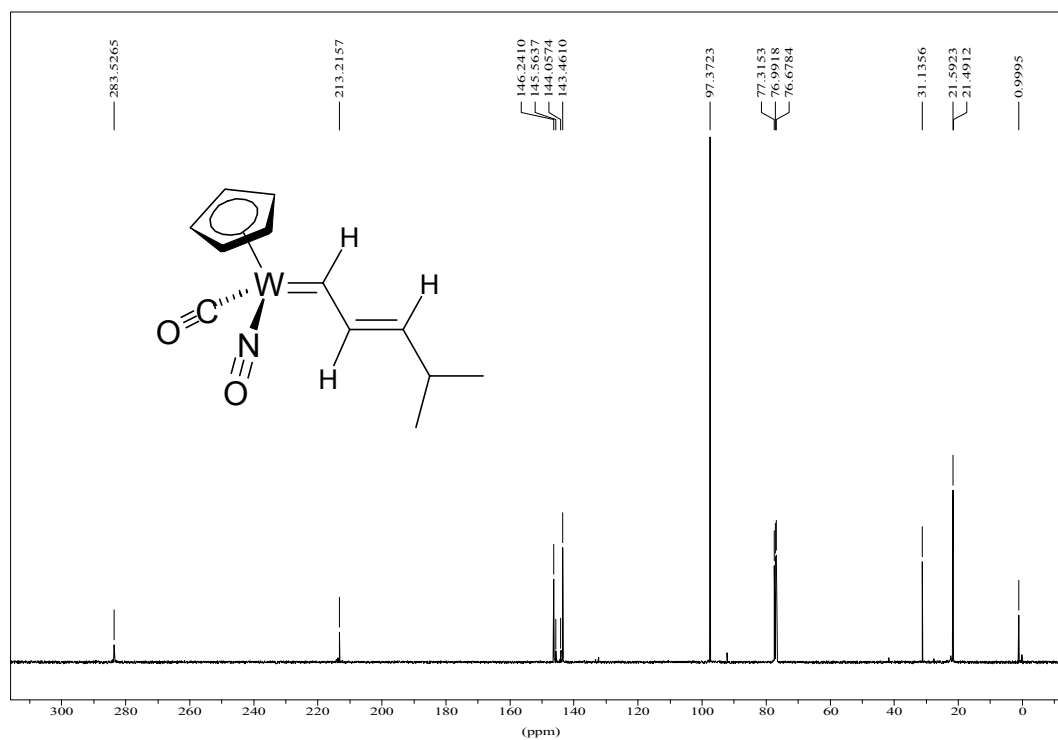


Abb. 126 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-methyl-2-pentenyliden]nitrosyl-wolfram (**67c**).

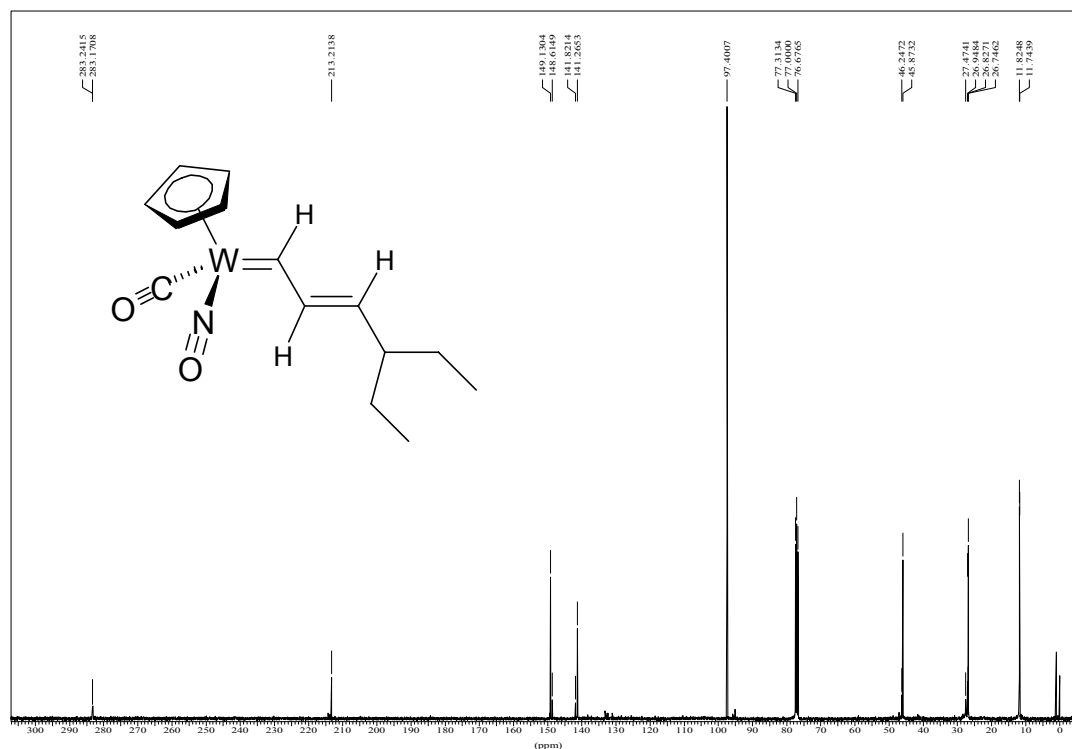


Abb. 127 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (**67d**).

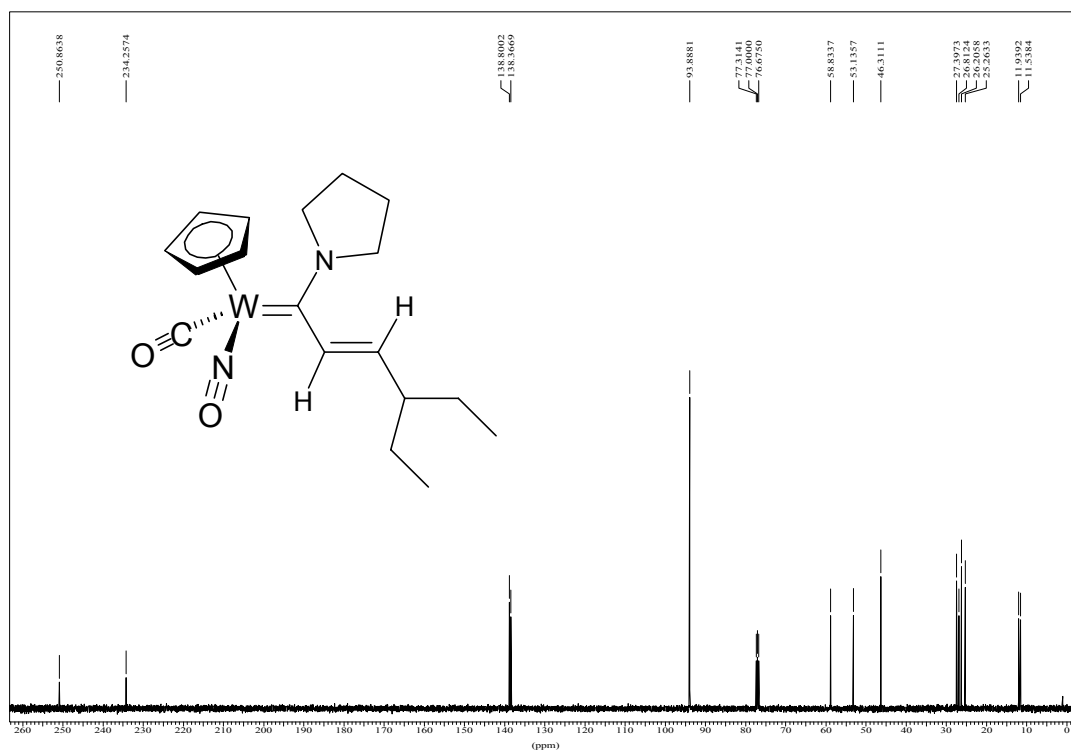


Abb. 128 ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100,61 MHz) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-1-(N-pyrrolidino)-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (**68**).

3 IR-Spektren

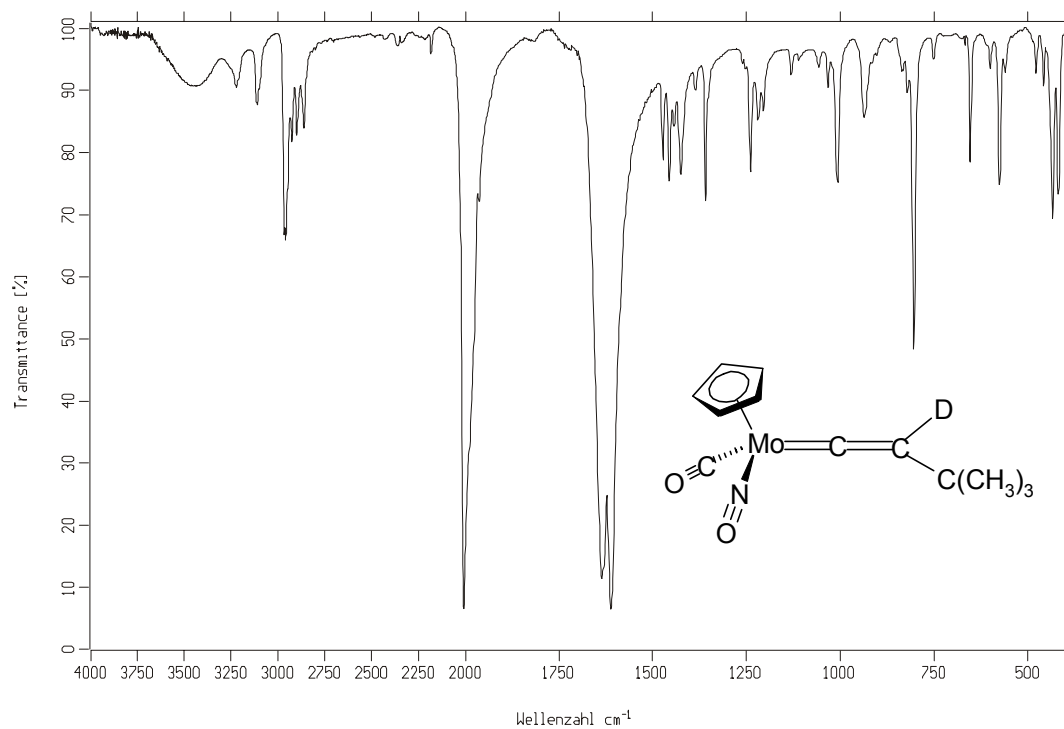


Abb. 129 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-deutero-3,3-dimethyl-1-butenyliden)nitrosyl-molybdän (**14-d**).

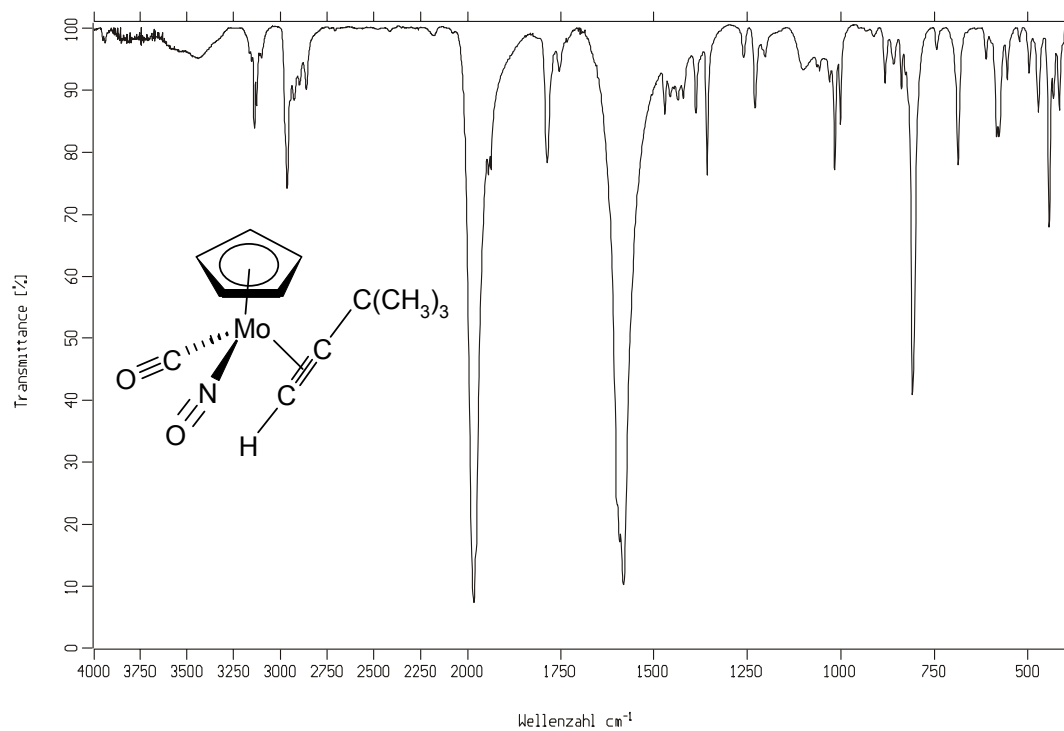


Abb. 130 IR-Spektrum (KBr) von η^2 -(*tert*-Butylacetylen)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl-molybdän (**39**).

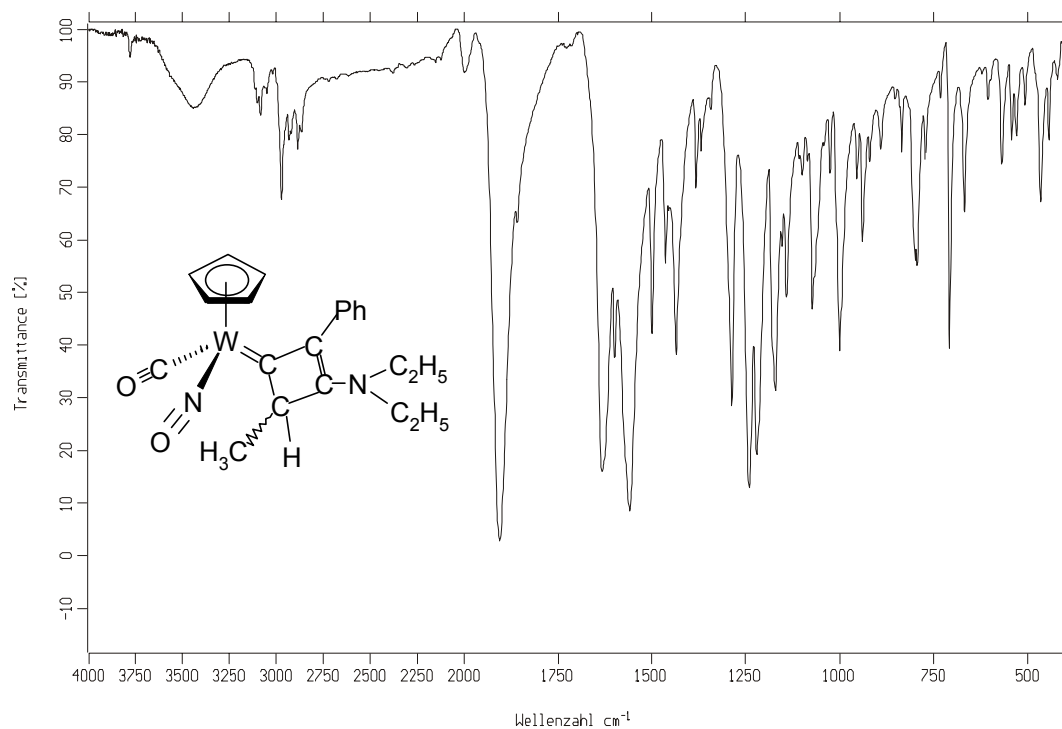


Abb. 131 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**44a**).

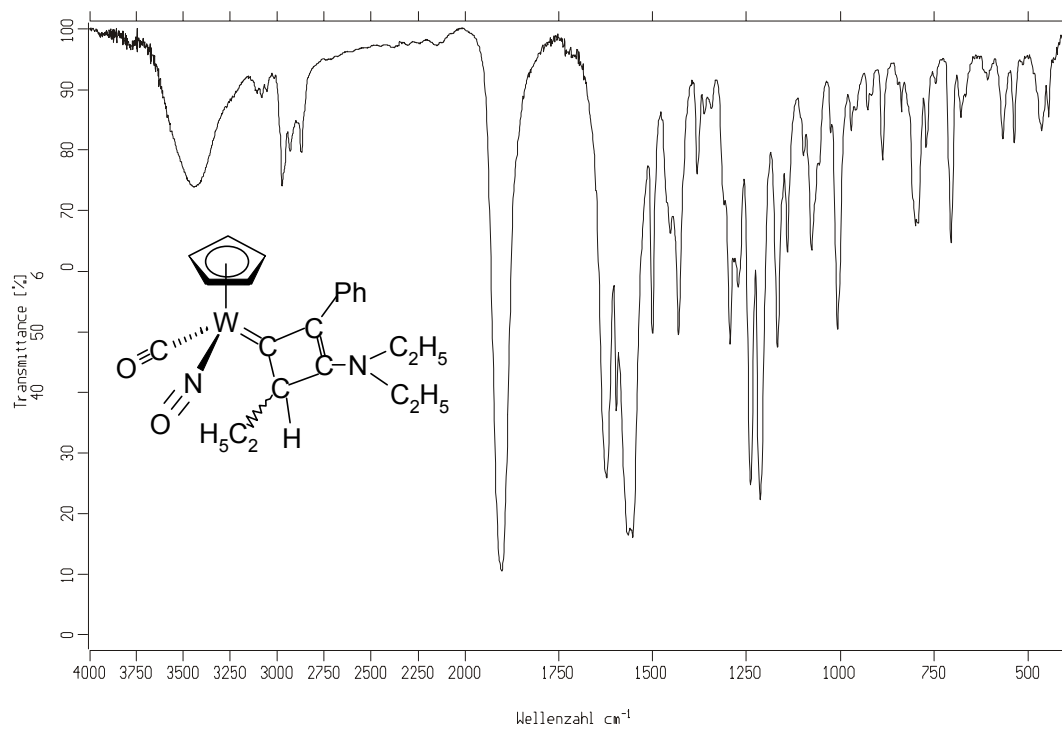


Abb. 132 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**44b**).

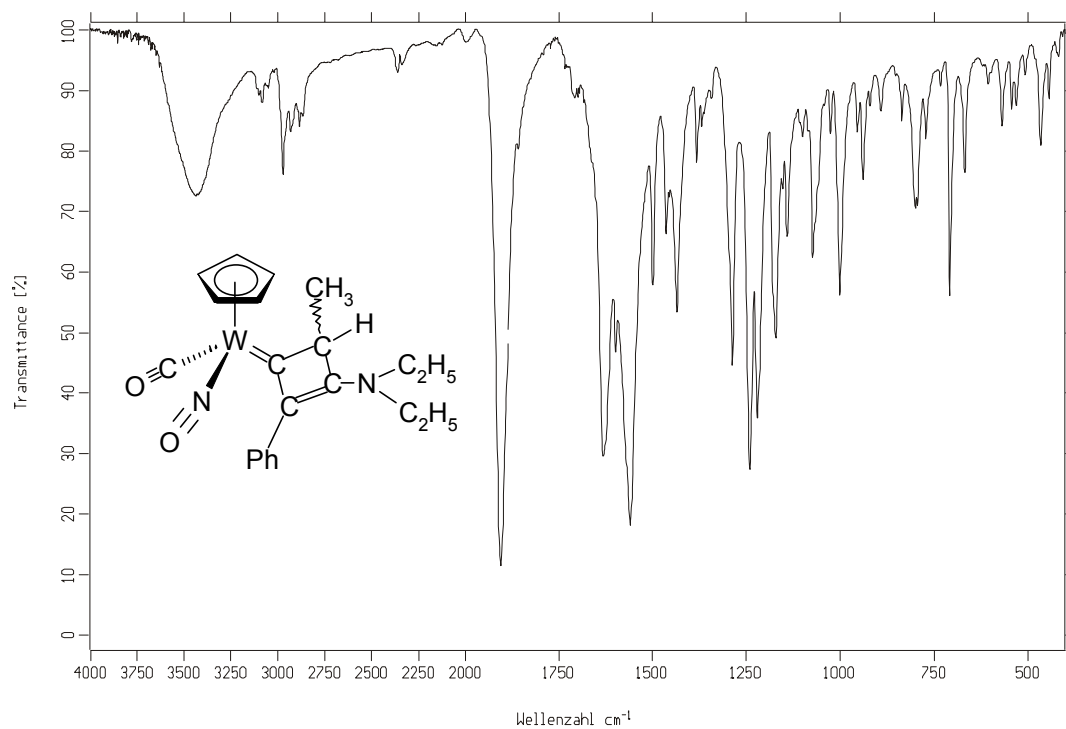


Abb. 133 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-methyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**45a**).

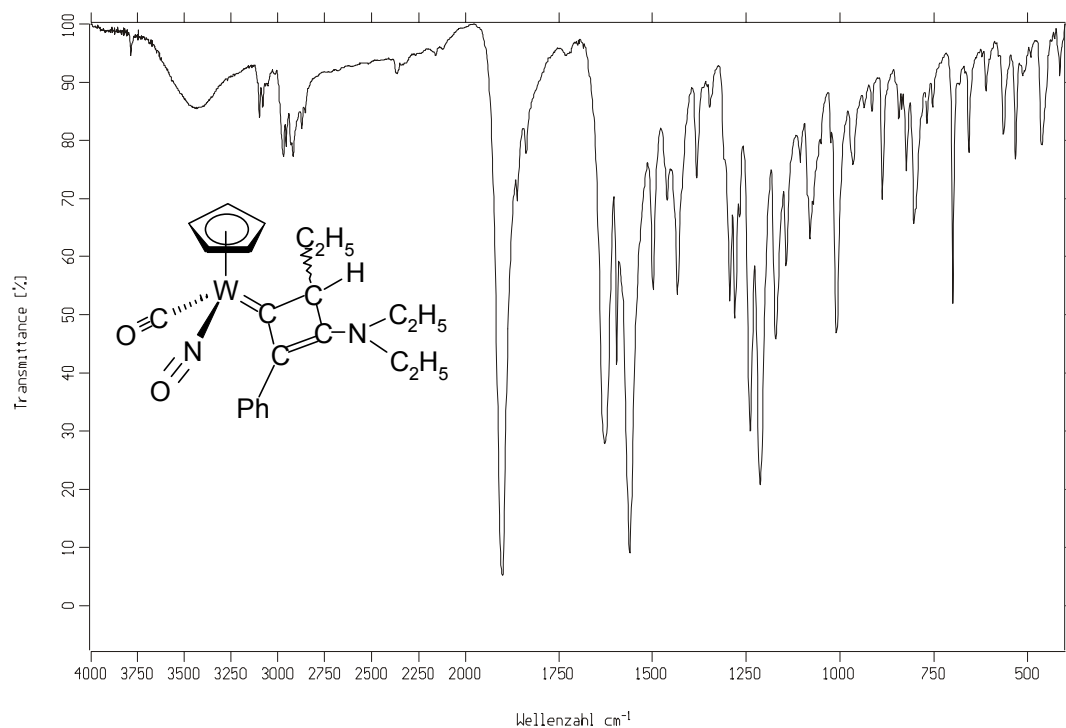


Abb. 134 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)nitrosyl[3-(diethylamino)-2-phenyl-4-ethyl-2-cyclobutenyliden]wolfram (**45b**).

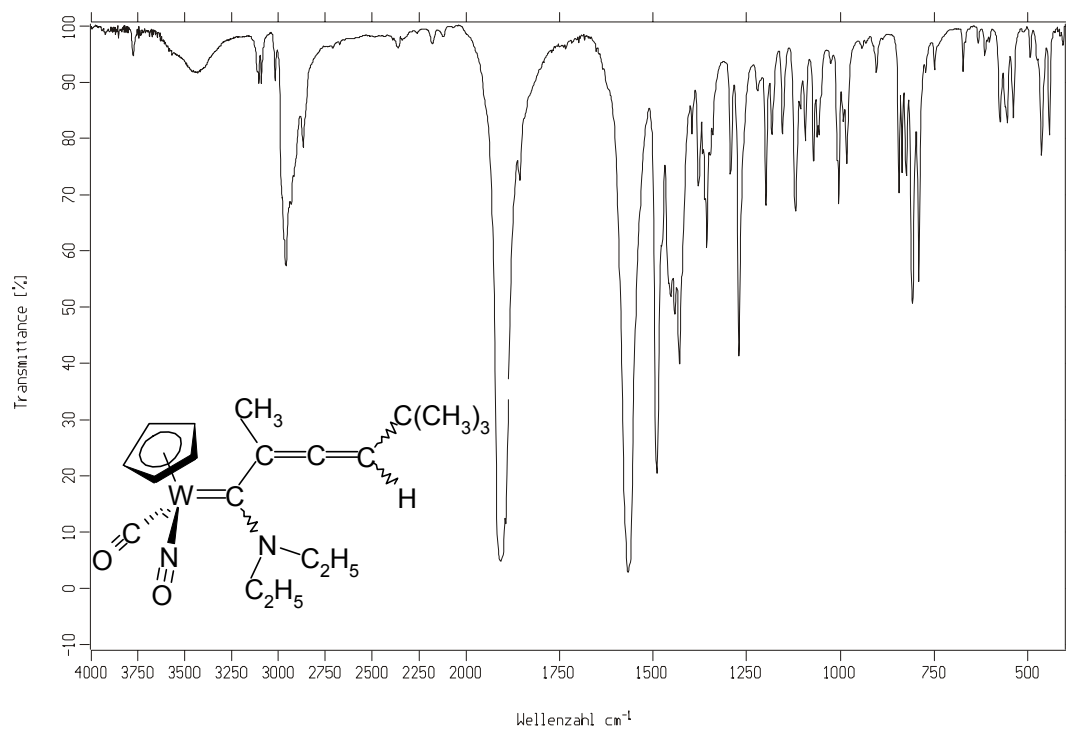


Abb. 135 IR-Spektrum (KBr) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})]\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (46a).

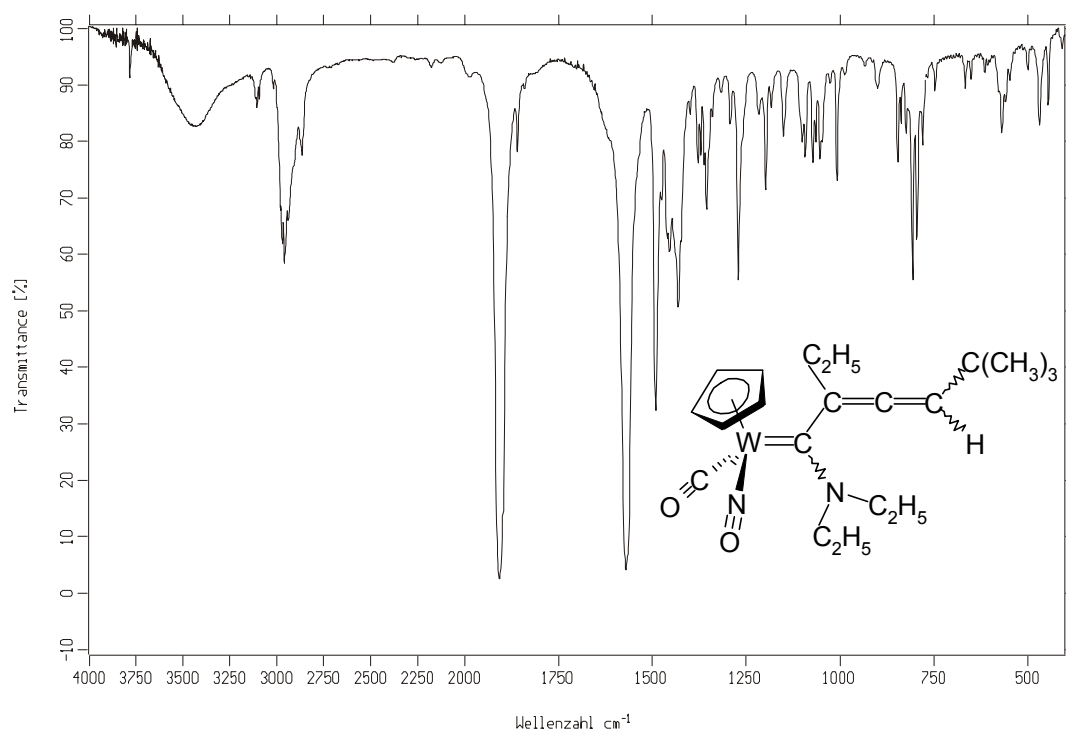


Abb. 136 IR-Spektrum (KBr) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})]\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}=\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (46b).

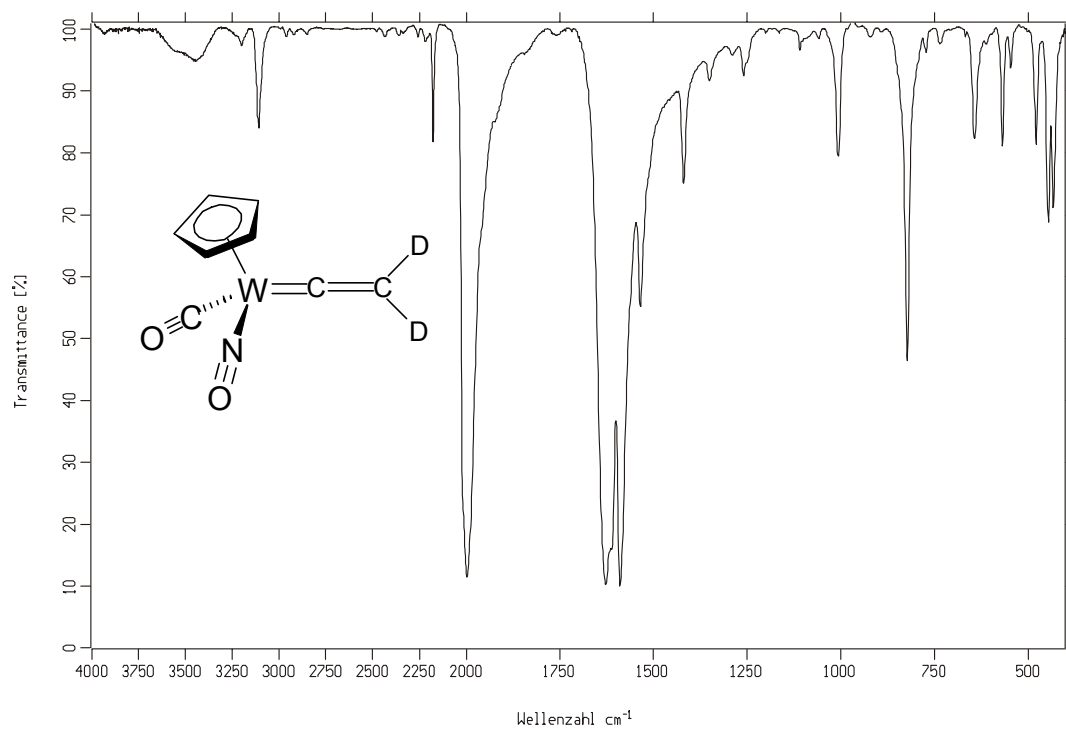
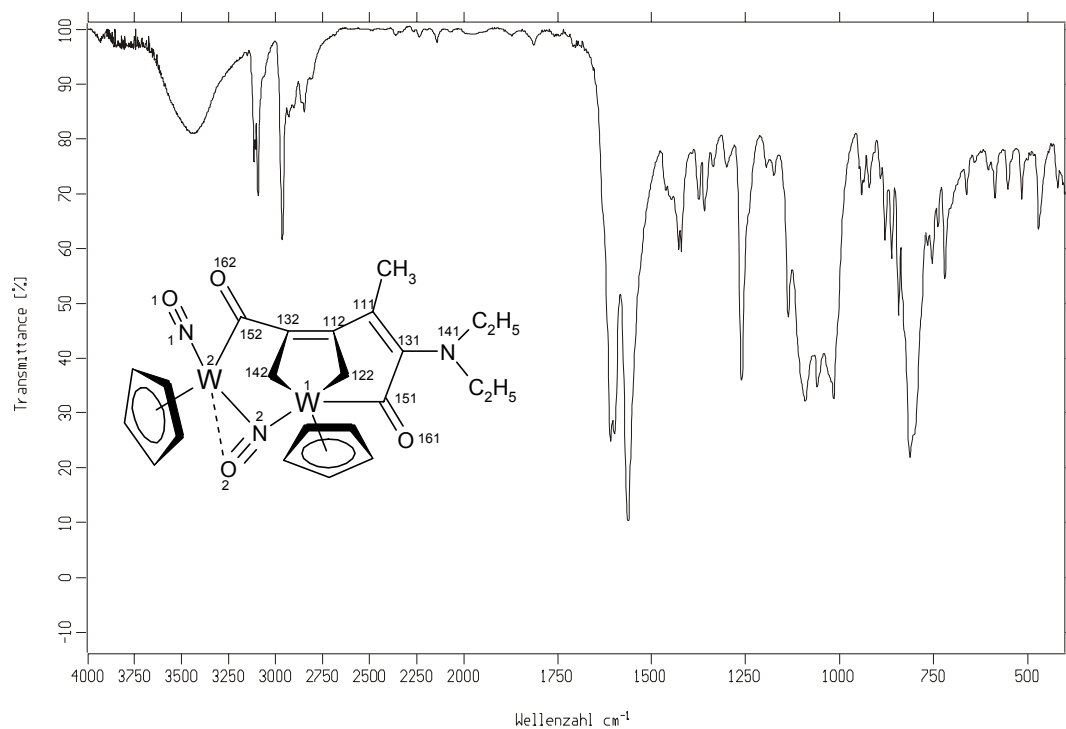


Abb. 137 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(deuterovinyliden)nitrosylwolfram (**47-d₂**).



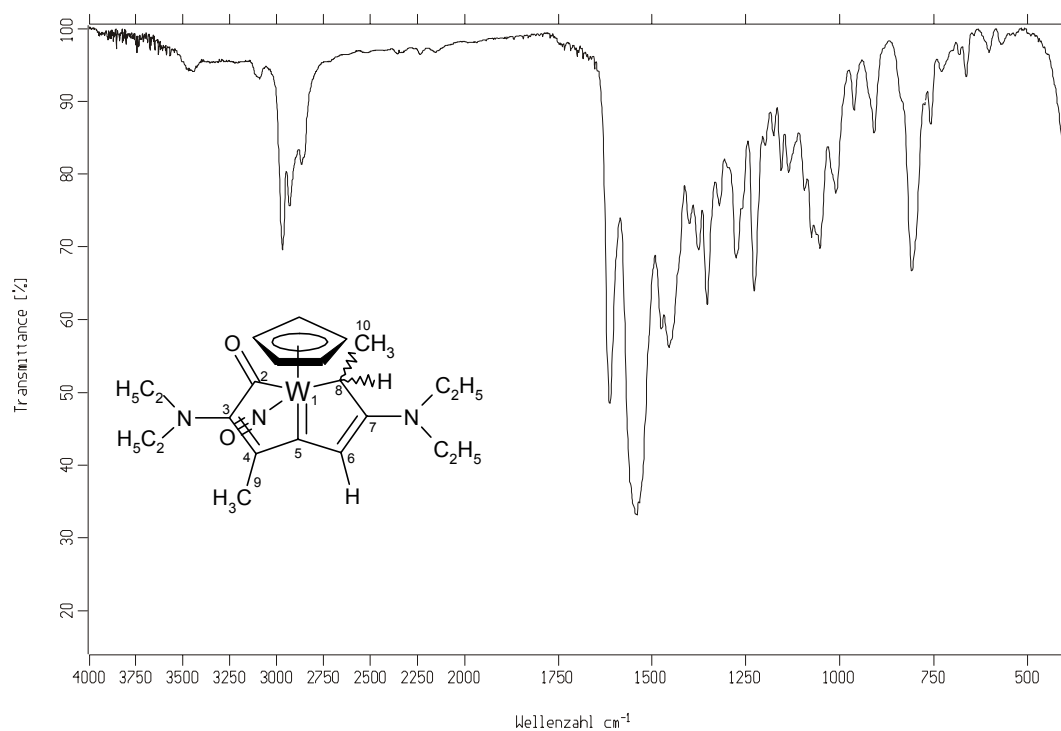


Abb. 139 IR-Spektrum (Film) von bicyclischer Carbenkomplex **49**.

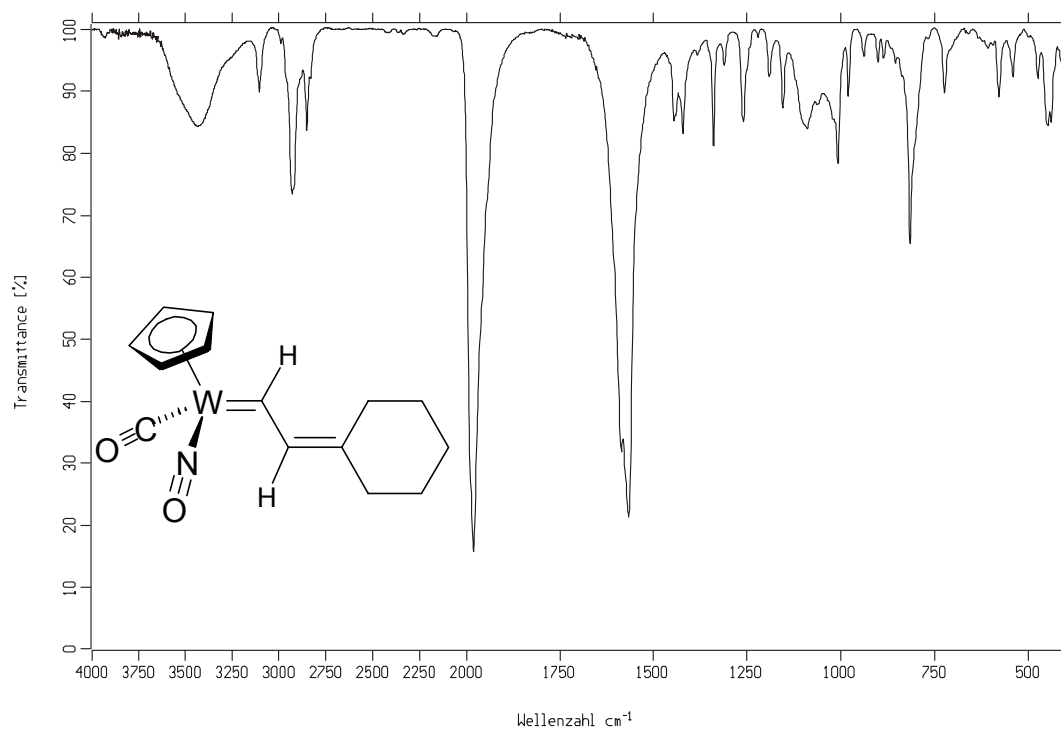


Abb. 140 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(2-cyclohexylyden)ethyliden]-nitrosyl-wolfram (**58a**).

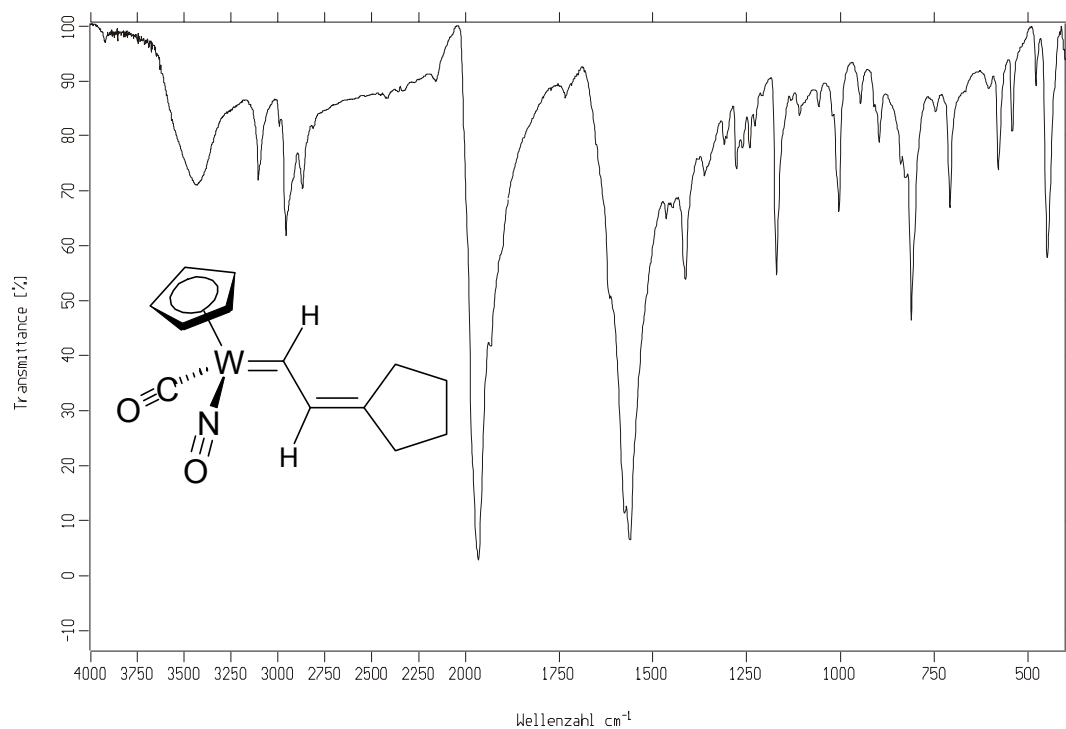


Abb. 141 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(2-cyclopentyliden)ethyliden]-nitrosyl-wolfram (**58b**).

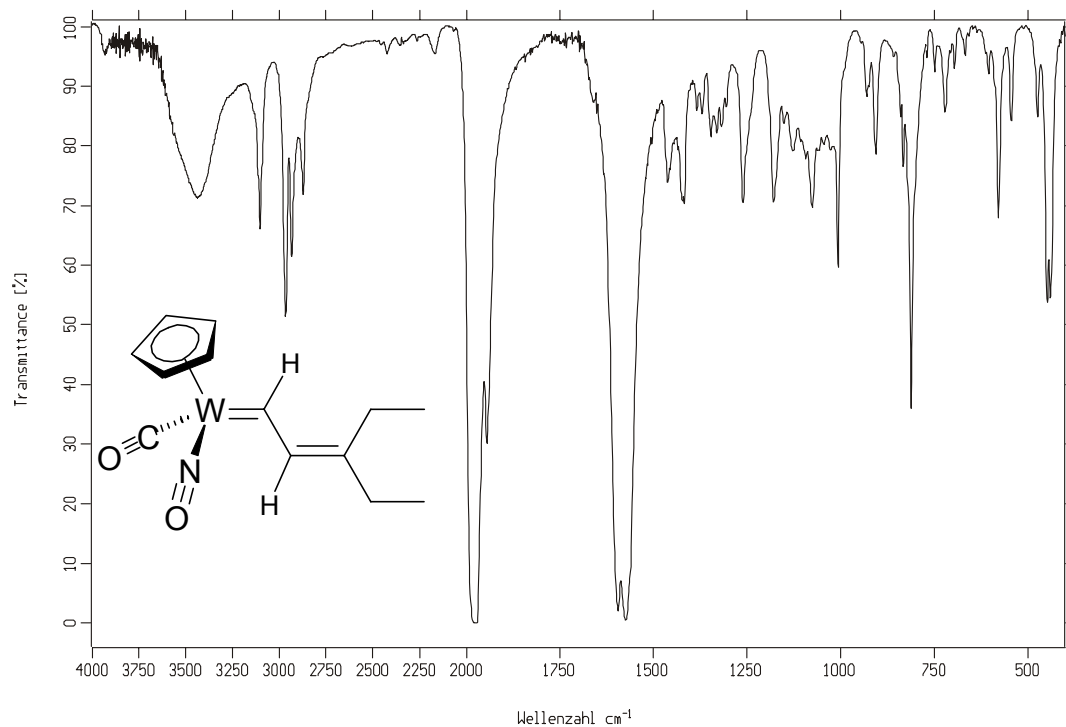


Abb. 142 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(3-ethyl-2-pentenyliden)]nitrosyl-wolfram (**58c**).

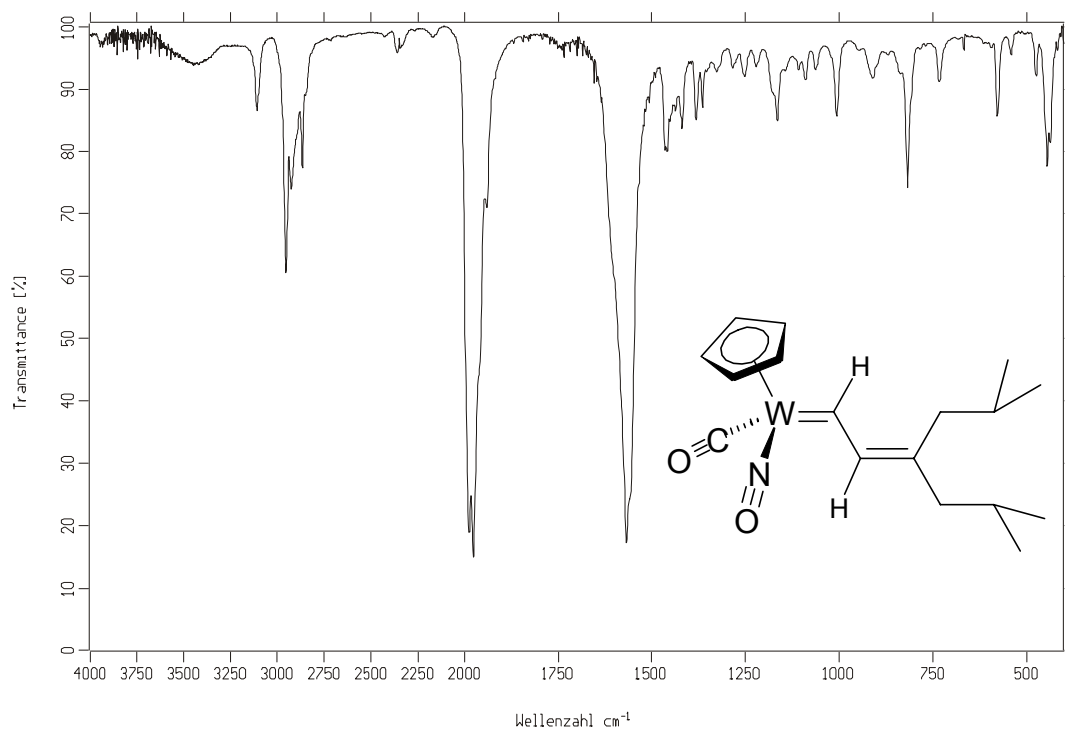


Abb. 143 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-(2-methylpropyl)-5-methyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (**58d**).

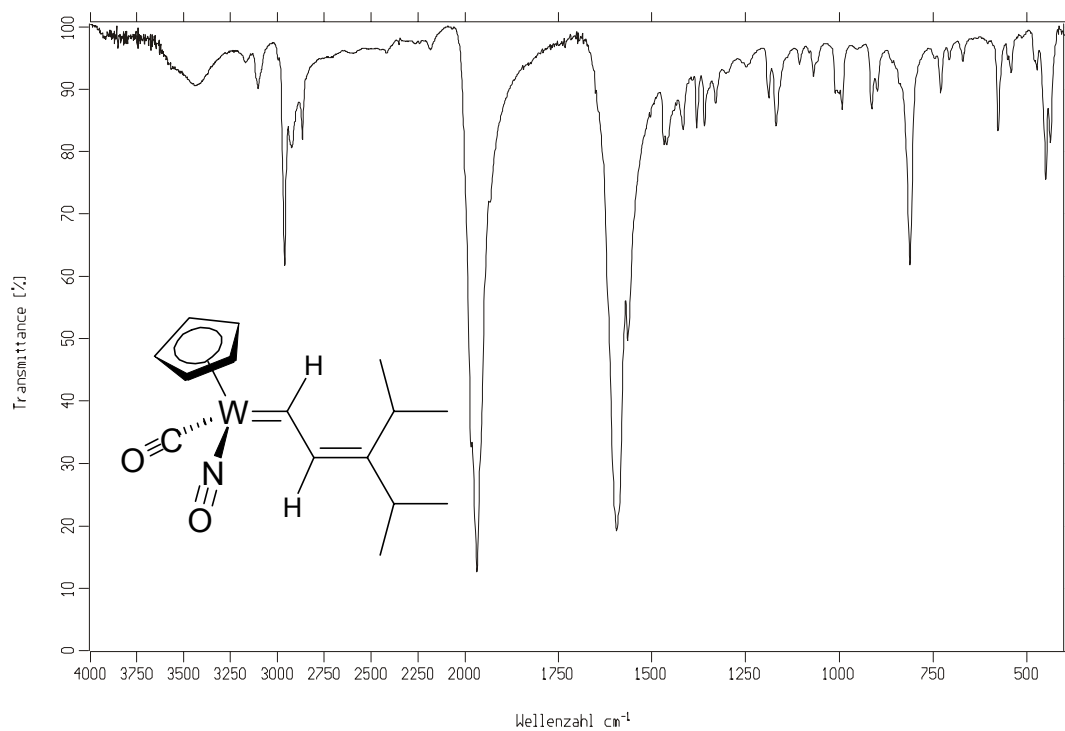


Abb. 144 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[3-isopropyl-4-methyl-2-pentenyliden]nitrosyl-wolfram (**58e**).

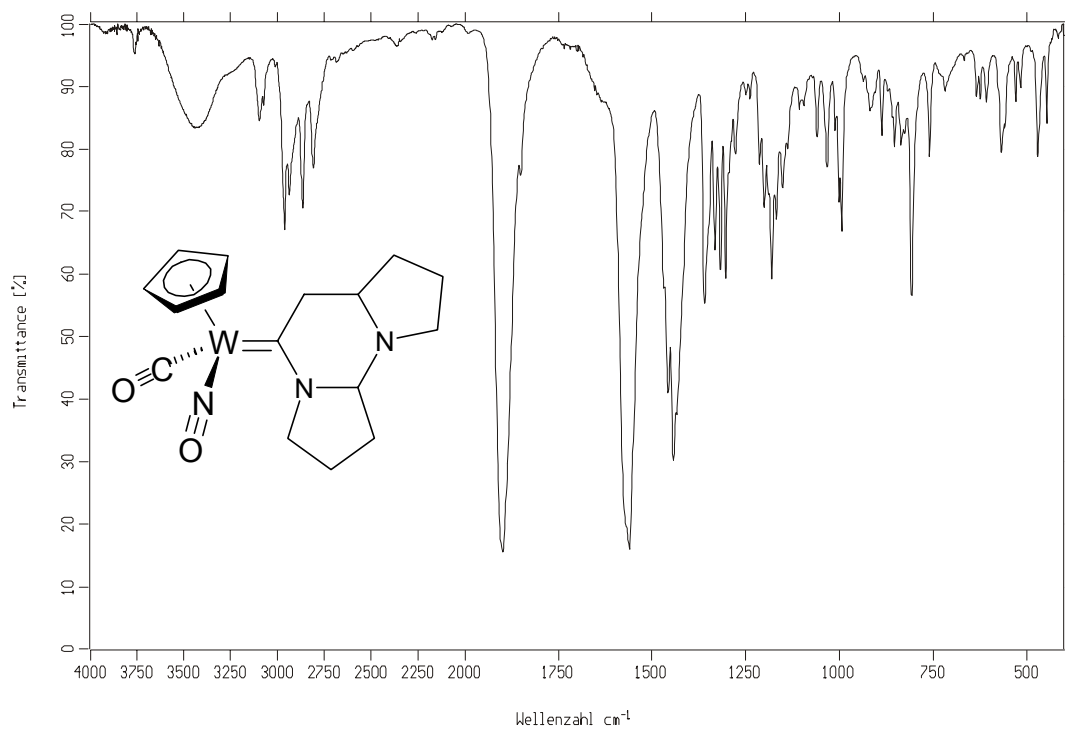


Abb. 145 IR-Spektrum (KBr) von Tricyclischer Carbenkomplexes **61**.

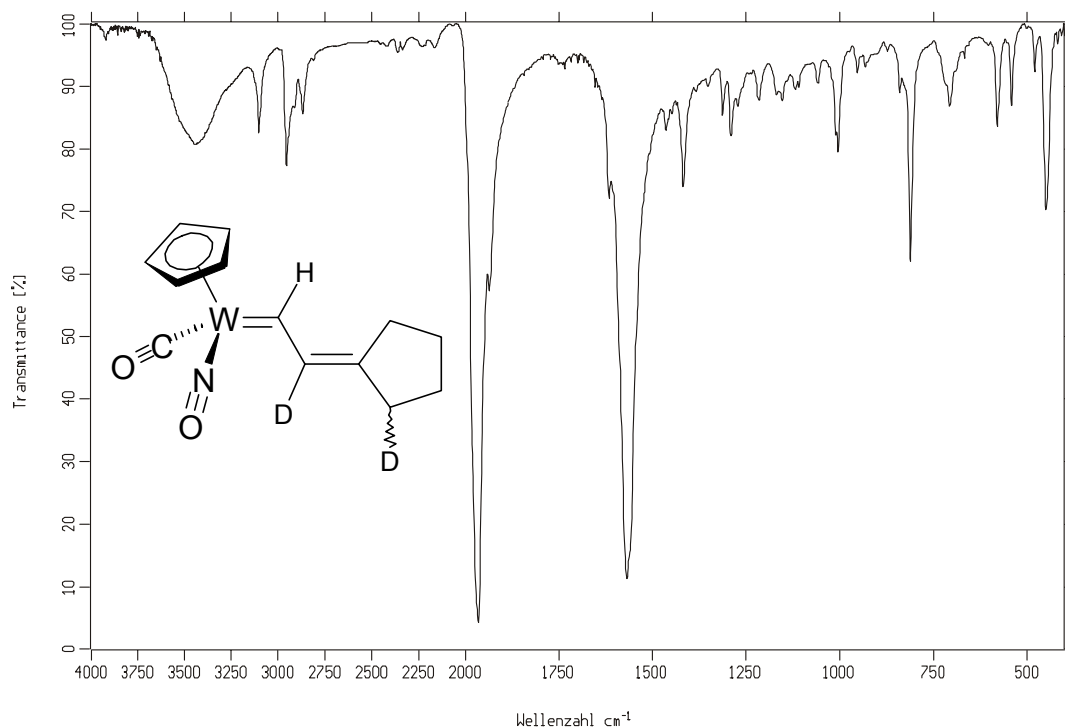


Abb. 146 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-deutero-2-(2'-deuterocyclopentyliden)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**64**).

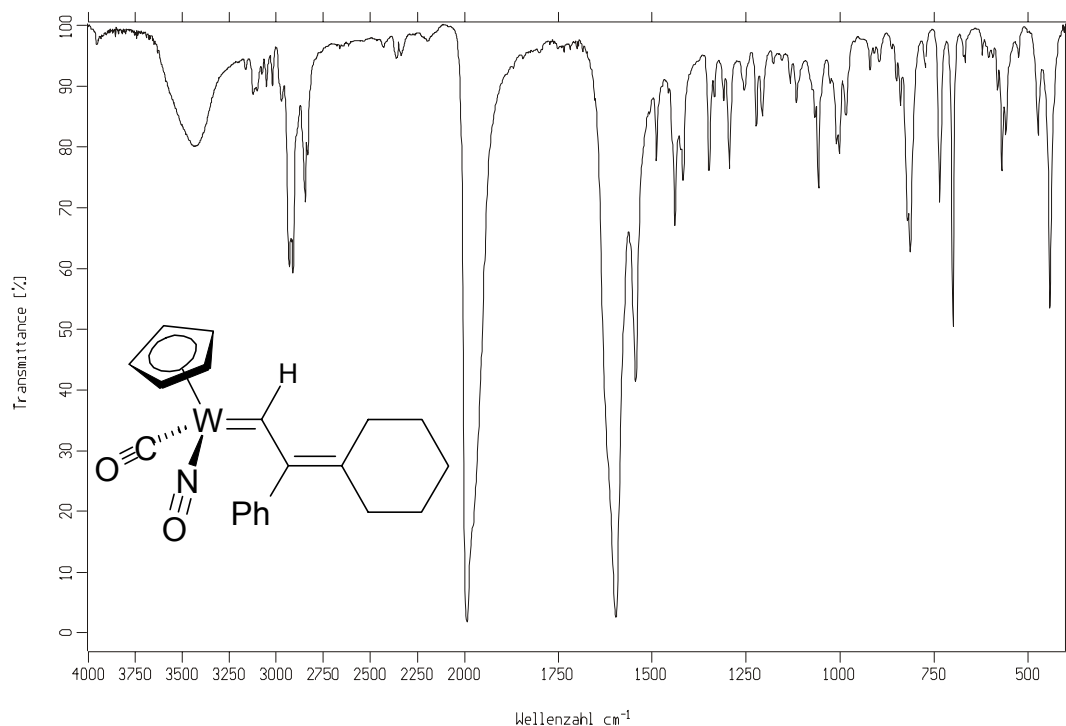


Abb. 147 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(2-cyclohexyliden-2-phenyl)ethyliden]nitrosyl-wolfram (**67a**).

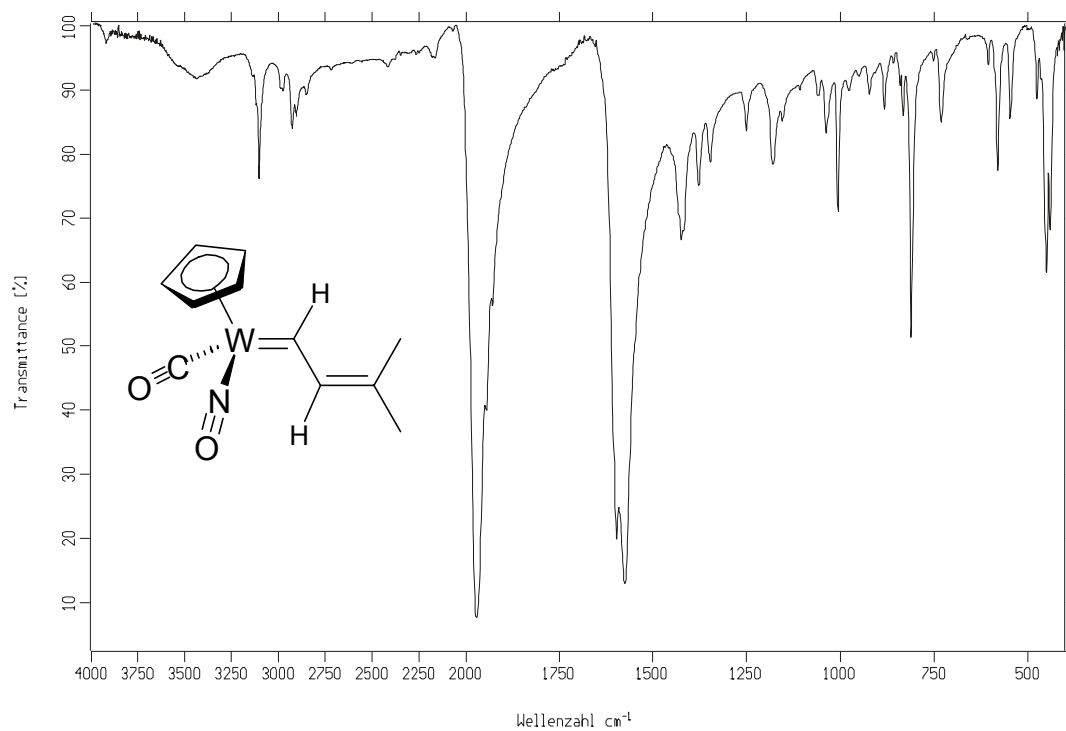


Abb. 148 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[3-methyl-2-butenyliden]nitrosyl-wolfram (**67b**).

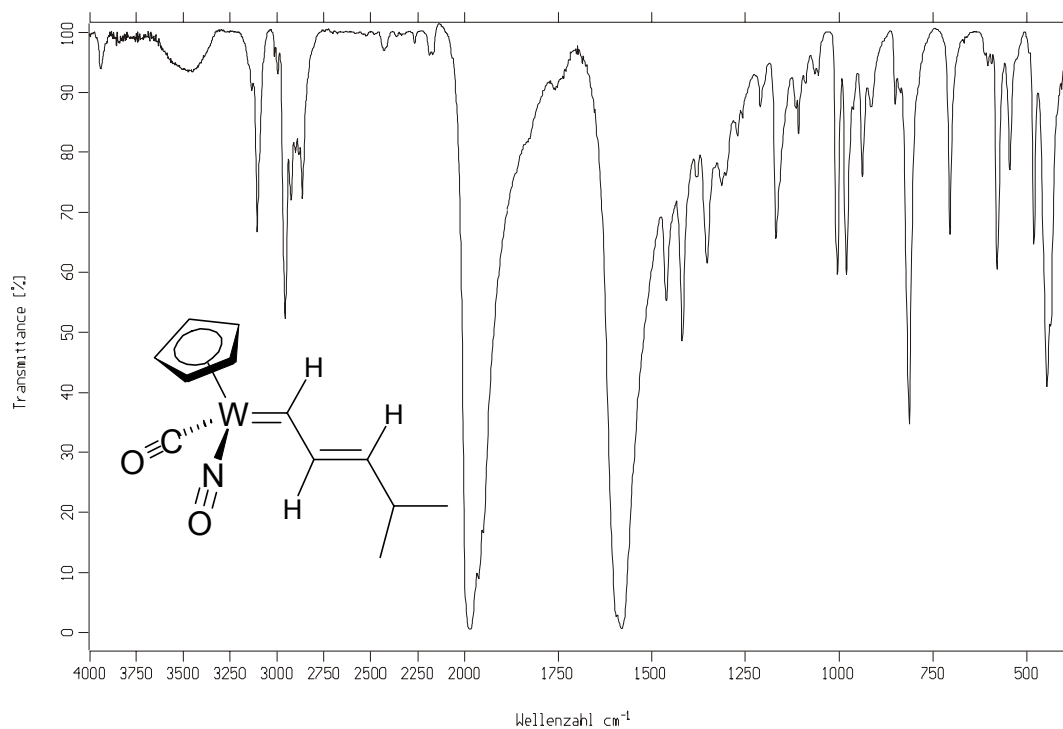


Abb. 149 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-methyl-2-pentenyliden]-nitrosyl-wolfram (**67c**).

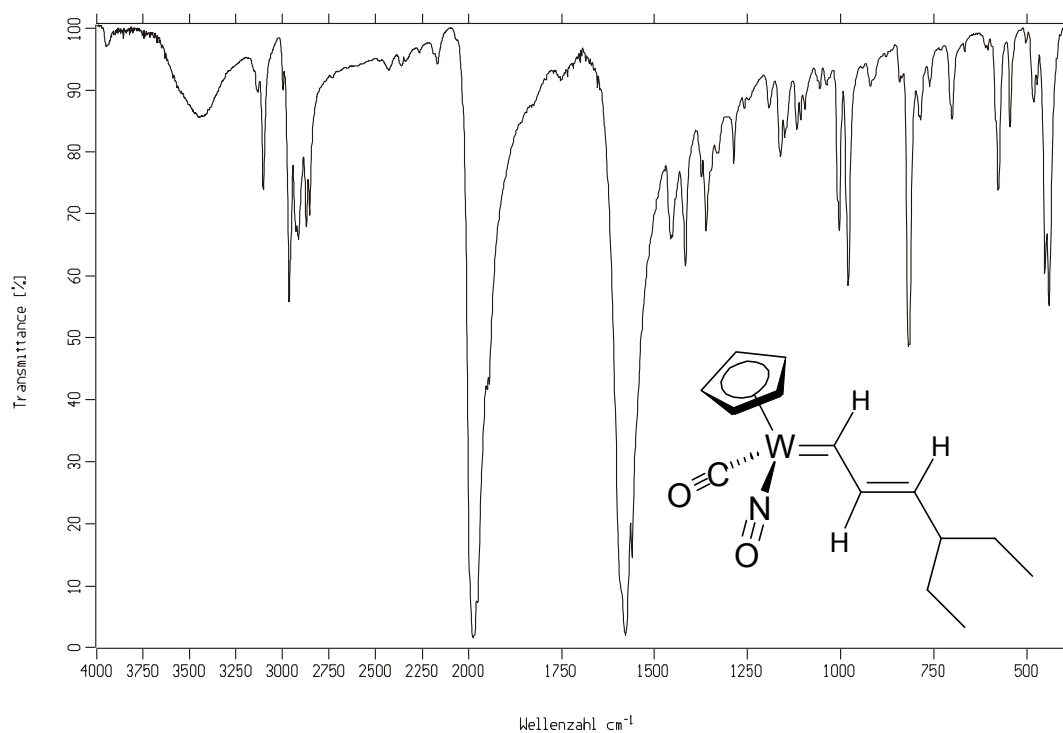


Abb. 150 IR-Spektrum (KBr) von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[4-ethyl-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (**67d**).

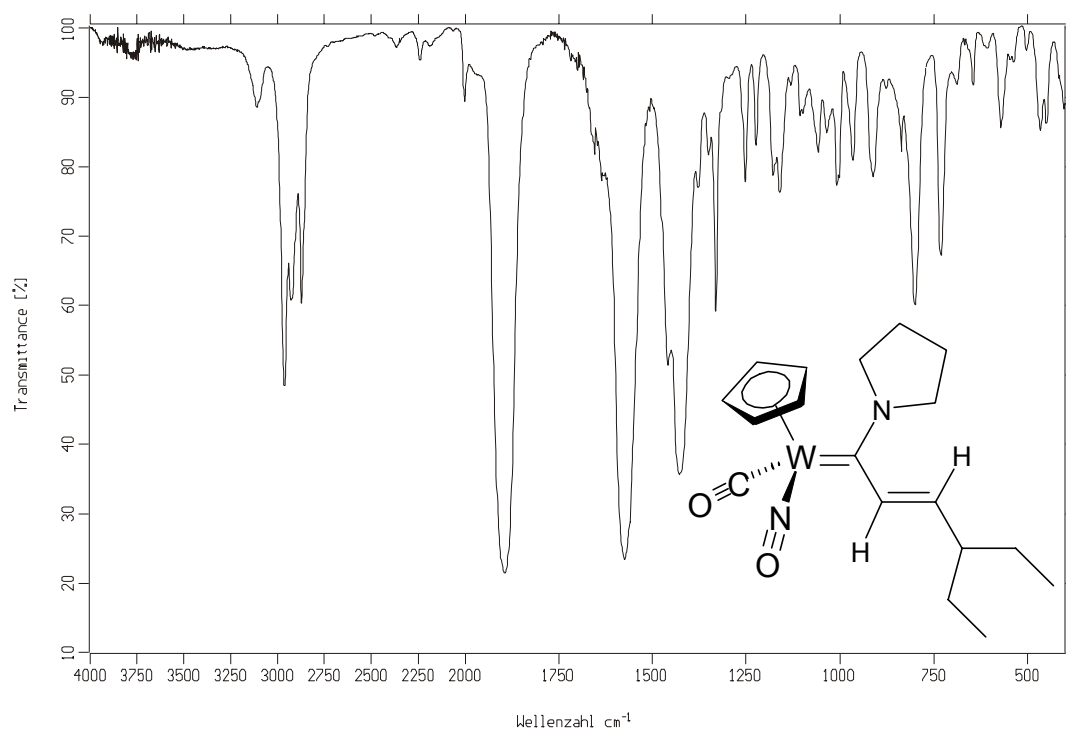


Abb. 151 IR-Spektrum (Film) von Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[4-ethyl-1-(N-pyrrolidino)-2-hexenyliden]nitrosyl-wolfram (**68**).

H Kinetische Daten

1 Kinetische Daten Der Umlagerung von **14** → **39** und **14-d** → **39-d**

1.1 Bestimmung der Reaktionsordnung von **14** → **39** in Toluol-*d*₈

Tab. 57 Daten zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei einer Einwage von 31,5 mg von **14** [$V(\text{Toluol-}d_8) = 0,8 \text{ ml}$; $T = 70^\circ\text{C}$]

t / min	t / s	$I(\mathbf{14})^a$	$I(\mathbf{39})^a$	$I(\mathbf{14})/[I(\mathbf{14})+I(\mathbf{39})]$	$[\mathbf{14}] / \text{mol l}^{-1}$
0	0	1,0000	0,0000	1,000000	0,125012
30	1800	1,0000	0,0098	0,990295	0,123794
60	3600	1,0000	0,0243	0,976276	0,122046
90	5400	1,0000	0,0406	0,960984	0,120129
120	7200	1,0000	0,0514	0,951113	0,118895

^a Relative Intensitäten des $^1\text{H-NMR}$ -Signals der Cyclopentadienylgruppe von **14** und **39**.

Bestimmung von v_0 bei $[\mathbf{14}]_0 = 0,125012 \text{ mol l}^{-1}$

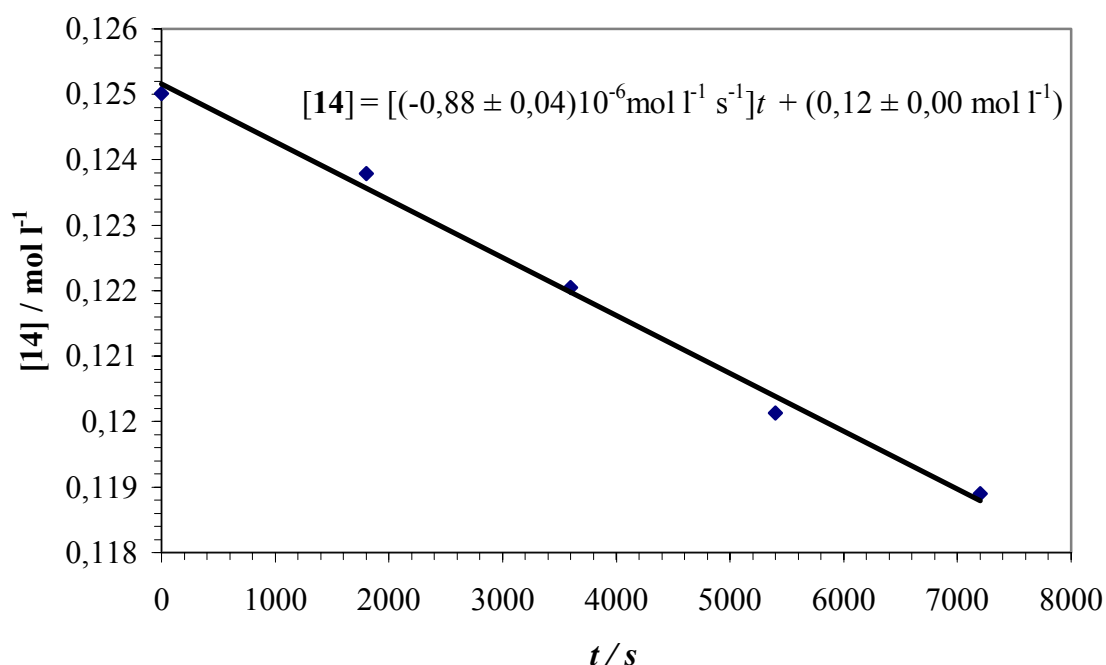


Abb. 152 Auftragung des Logarithmus der Konzentration $[\mathbf{14}]$ im Anfangsstadium der Reaktion in Abhängigkeit der Zeit t (Korrelationskoeffizient = 0.9939 und $v_0 = 0.883278 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Tab. 58 Daten zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei einer Einwage von 39,4 mg von **14** [$V(\text{Toluol-}d_8) = 0,8 \text{ ml}$; $T = 70^\circ\text{C}$]

t / min	t / s	$I(\mathbf{94})^a$	$I(\mathbf{39})^a$	$I(\mathbf{14})/[I(\mathbf{14})+I(\mathbf{39})]$	$[\mathbf{14}] / \text{mol l}^{-1}$
0	0	1,0000	0,0000	1,000000	0,156112
30	1800	1,0000	0,0120	0,988142	0,154259
60	3600	1,0000	0,0231	0,977433	0,152589
90	5400	1,0000	0,0383	0,963077	0,150348
120	7200	1,0000	0,0515	0,950984	0,148460

^a Relative Intensitäten des ^1H -NMR-Signals der Cyclopentadienylgruppe von **14** und **39**.

Bestimmung von v_0 bei $[\mathbf{14}]_0 = 0,156112 \text{ mol l}^{-1}$

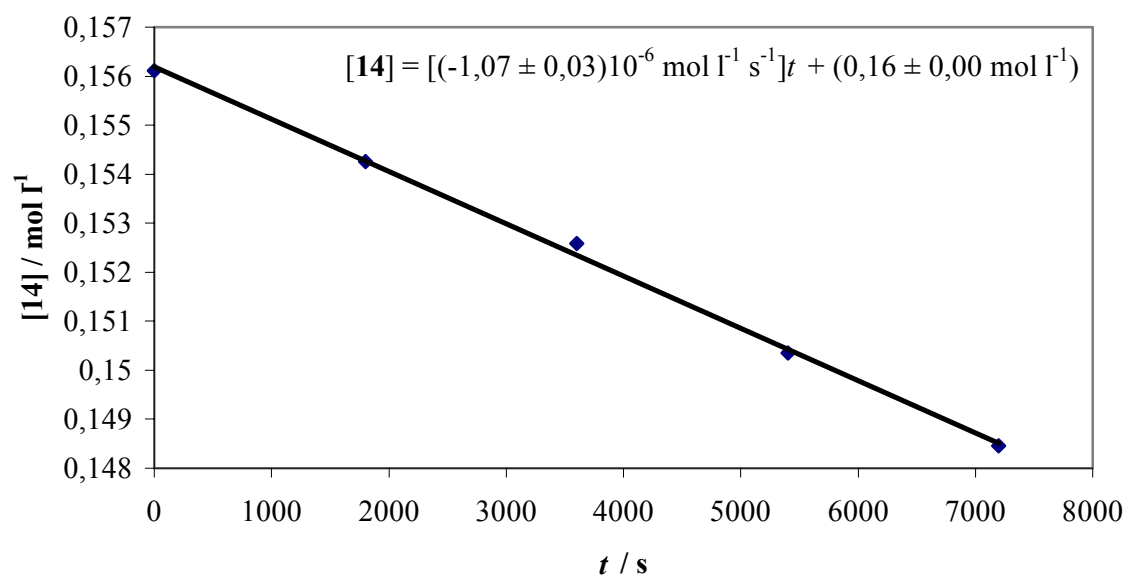


Abb. 153 Auftragung des Logarithmus der Konzentration **[14]** im Anfangsstadium der Reaktion in Abhängigkeit der Zeit t (Korrelationskoeffizient = 0,9980 und $v_0 = 1,067414 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Tab. 59 Daten zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei einer Einwage von 47,2 mg von **14** [$V(\text{Toluol-}d_8) = 0,8 \text{ ml}$; $T = 70^\circ\text{C}$]

t / min	t / s	$I(\mathbf{14})^a$	$I(\mathbf{39})^a$	$I(\mathbf{14})/[I(\mathbf{14})+I(\mathbf{39})]$	$[\mathbf{14}] / \text{mol l}^{-1}$
0	0	1,0000	0,0000	1,000000	0,187010
30	1800	1,0000	0,0128	0,987316	0,184638
60	3600	1,0000	0,0260	0,974632	0,182266
90	5400	1,0000	0,0396	0,961954	0,179895
120	7200	1,0000	0,0534	0,949270	0,177523

^a Relative Intensitäten des ^1H -NMR-Signals der Cyclopentadienylgruppe von **14** und **39**.

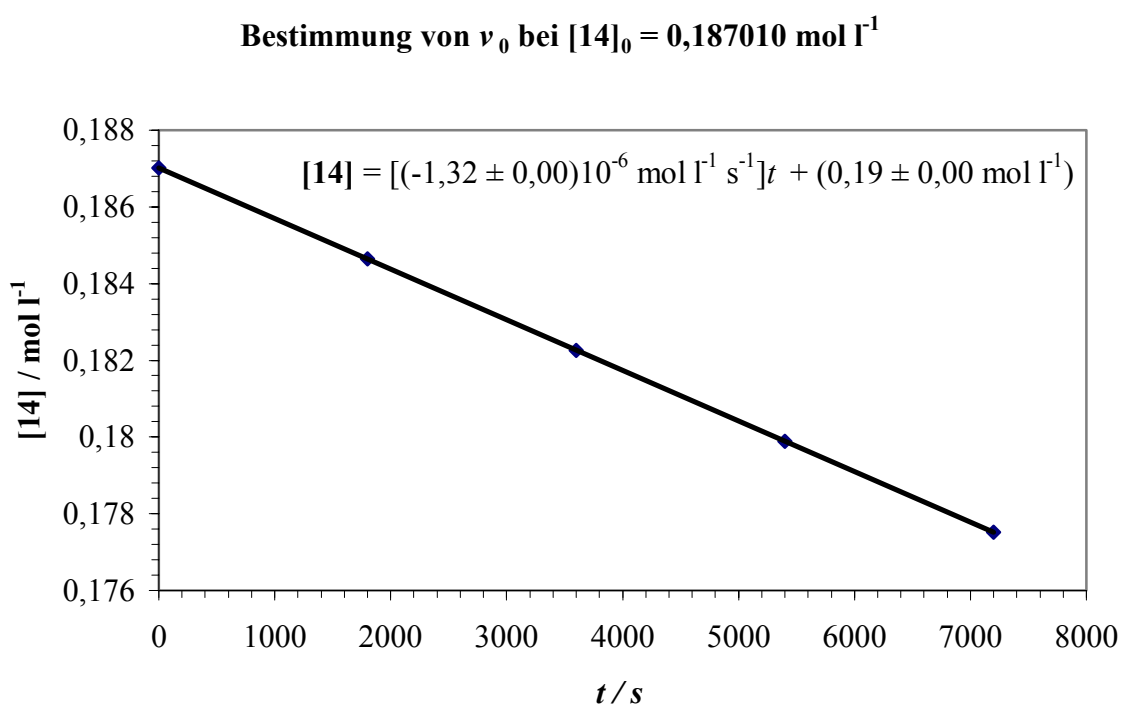


Abb. 154 Auftragung des Logarithmus der Konzentration $[\mathbf{14}]$ im Anfangsstadium der Reaktion in Abhängigkeit der Zeit t (Korrelationskoeffizient = 0,9990 und $v_0 = 1,317683 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Tab. 60 Daten zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei einer Einwage von 55,1 mg von **14** [$V(\text{Toluol-}d_8) = 0.8 \text{ ml}$; $T = 70^\circ\text{C}$]

t / min	t / s	$I(\mathbf{14})^a$	$I(\mathbf{39})^a$	$I(\mathbf{14})/[I(\mathbf{14})+I(\mathbf{39})]$	$[\mathbf{14}] / \text{mol l}^{-1}$
0	0	1,0000	0,0000	1,000000	0,218120
30	1800	1,0000	0,0132	0,986948	0,215273
60	3600	1,0000	0,0268	0,973891	0,212425
90	5400	1,0000	0,0407	0,960838	0,209578
120	7200	1,0000	0,0551	0,947786	0,206731

^a Relative Intensitäten des ^1H -NMR-Signals der Cyclopentadienylgruppe von **14** und **39**.

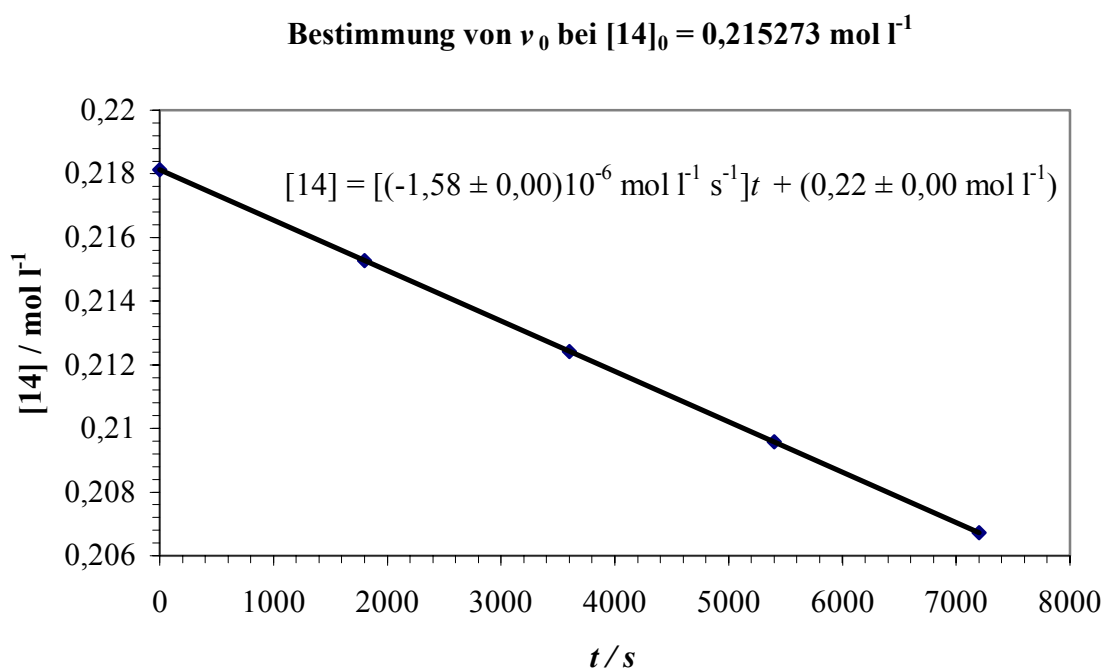


Abb. 155 Auftragung des Logarithmus der Konzentration **[14]** im Anfangsstadium der Reaktion in Abhängigkeit der Zeit t (Korrelationskoeffizient = 0.9989 und $v_0 = 1,581852 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

1.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von $14 \rightarrow 39$ und $14-d \rightarrow 39-d$ in Toluol- d_8

Tab. 61 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei 90,2°C in Toluol- d_8 .

t/min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	$\ln\{[14]_0/[14]\}$
0	0	1	0
60	0,063	1,063	0,061
105	0,127	1,127	0,120
150	0,172	1,172	0,159
195	0,223	1,223	0,201
240	0,281	1,281	0,248
285	0,357	1,357	0,305

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

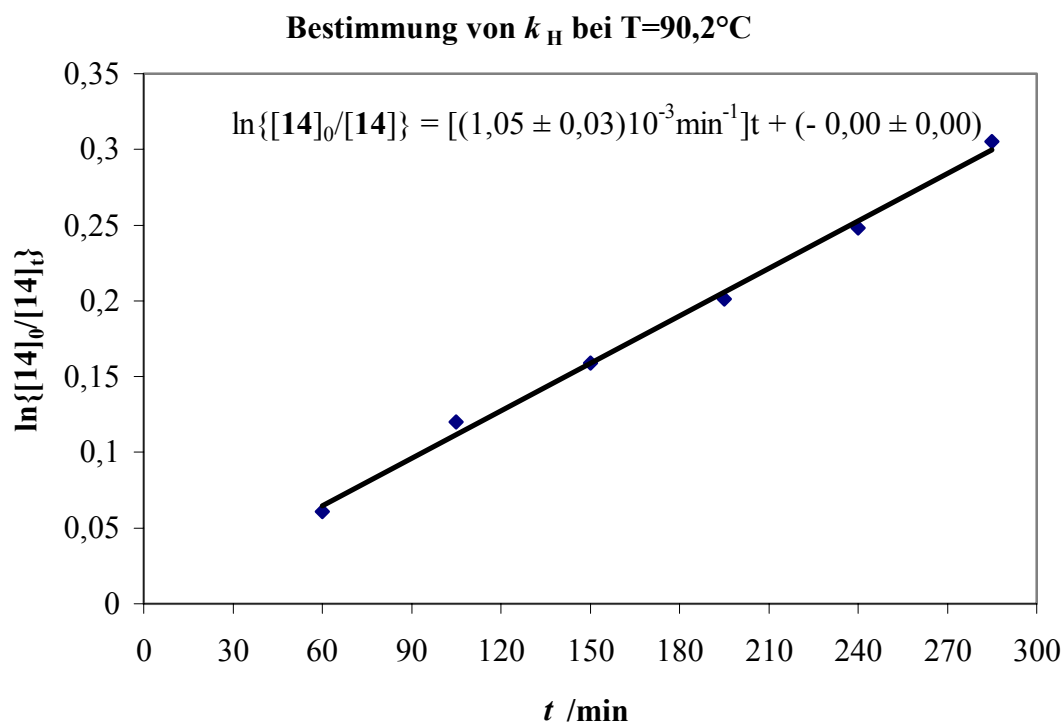


Abb. 156 Auftragung des Logarithmus $\{[14]_0/[14]_t\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9960$)

Tab. 62 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungs-Reaktion von **14** zu **39** bei 106,2°C in Toluol- d_8 .

t/min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	ln {[14] ₀ /[14]}
0	0	1	0
30	0,148	1,148	0,138
60	0,432	1,432	0,359
90	0,726	1,727	0,546
120	1,155	2,155	0,768
150	1,702	2,702	0,994
180	2,254	3,254	1,180
210	3,332	4,332	1,466
240	3,581	4,581	1,522

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

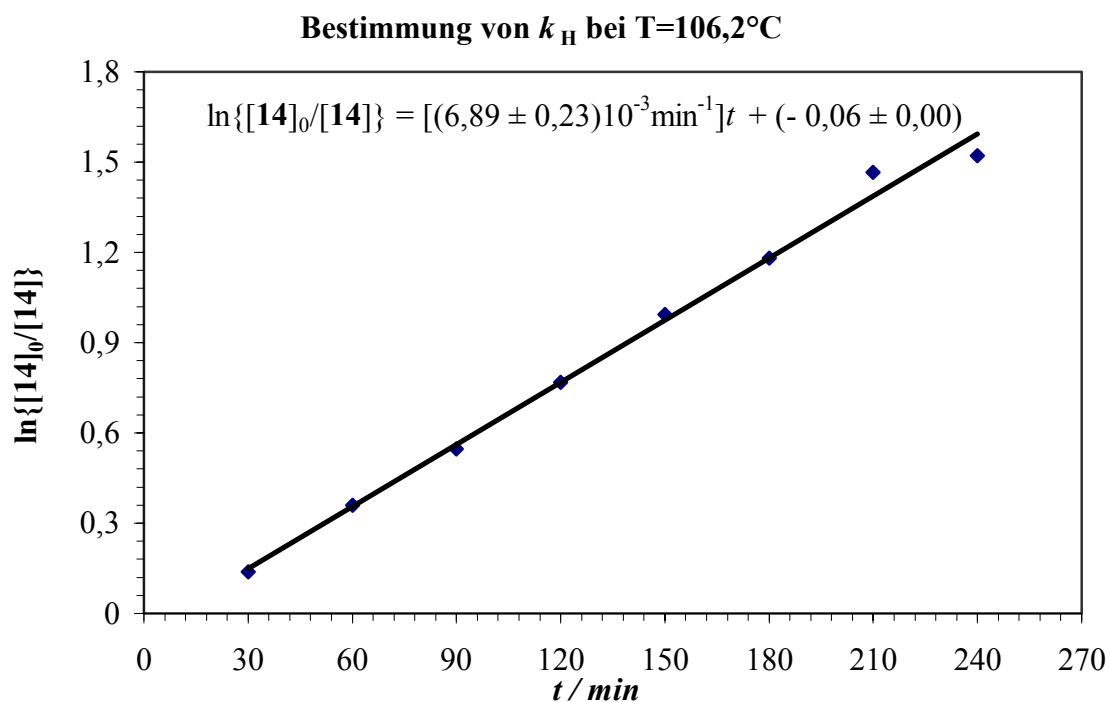


Abb. 157 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{14}]_0 / [\mathbf{14}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9933$)

Tab. 63 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei 121,4°C in Toluol- d_8 .

t/min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	ln {[14] ₀ /[14] _t }
0	0	1	0
6	0,120	1,120	0,113
11	0,250	1,250	0,223
17	0,440	1,440	0,365
23	0,717	1,717	0,541
28	0,973	1,973	0,680
33	1,230	2,230	0,802
38	1,580	2,580	0,948

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

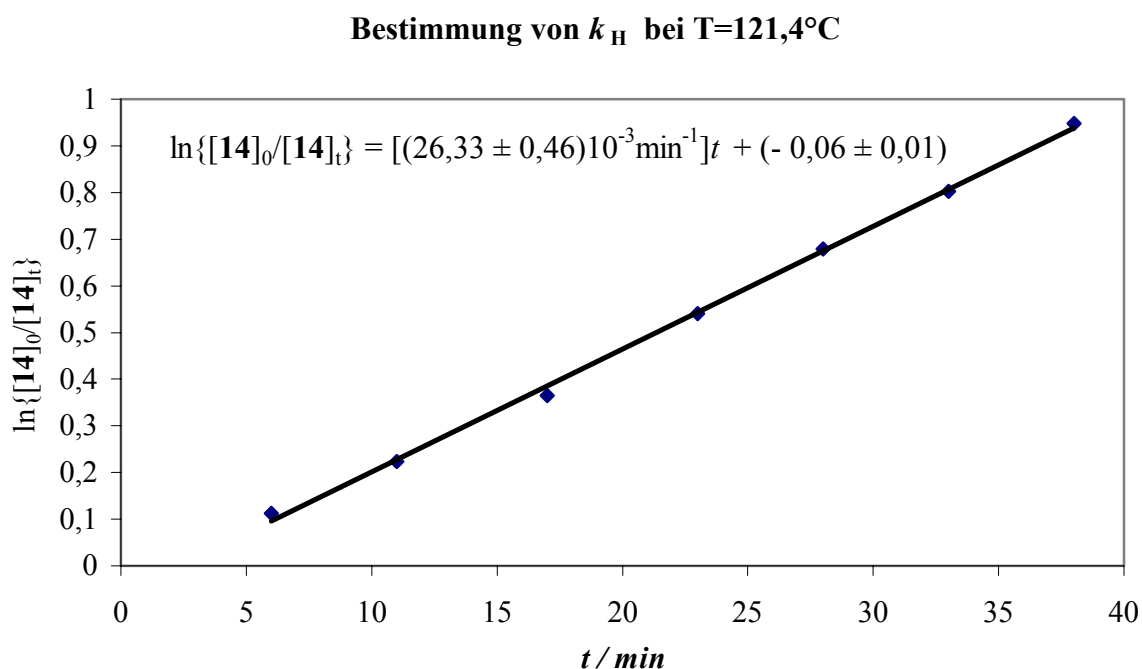


Abb. 158 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{14}]_0 / [\mathbf{14}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9985$)

Tab. 64 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei 139,6°C in Toluol- d_8 .

t/min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	ln{[14] ₀ /[14]}
0	0	0	0
3,95	0,650	1,650	0,501
7,95	1,849	2,849	1,047
10,95	3,263	4,263	1,450
13,95	5,910	6,910	1,933
19,95	14,752	15,752	2,757

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

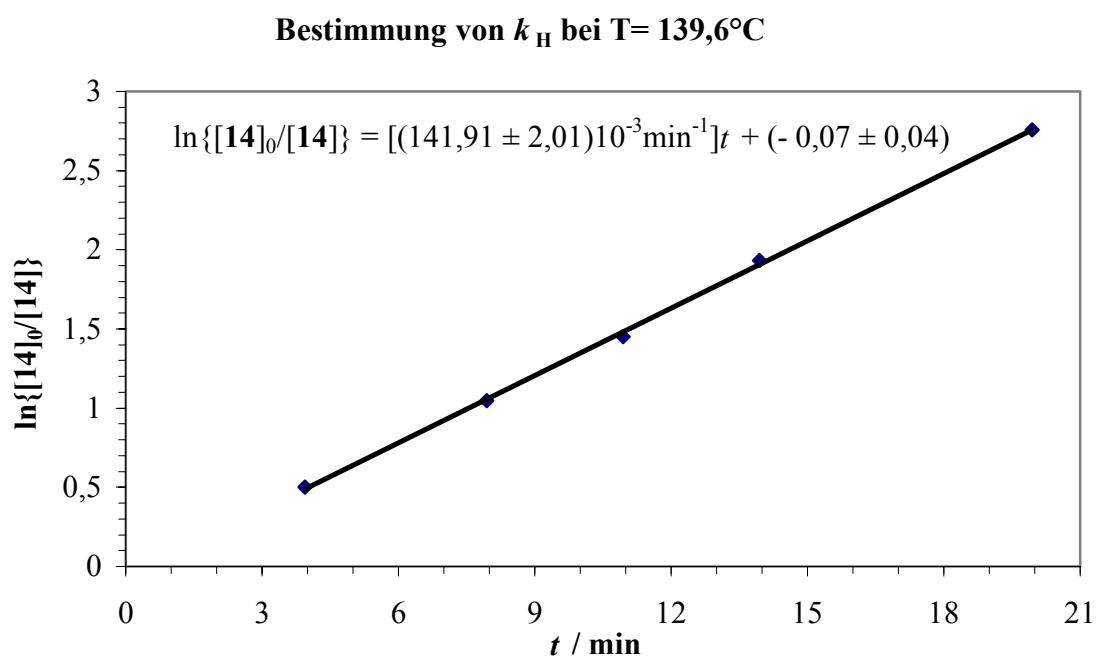


Abb. 159 Auftragung des Logarithmus $\{[14]_0/[14]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9994$)

Tab. 65 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_D der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** bei 110,3°C in Toluol- d_8 .

t/min	$I(39-d)^a/I(14-d)^a$	$[I(39-d)^a/I(14-d)^a] + 1$	$\ln\{[14-d]_0/[14-d]\}$
0	0	1	0
35	0,128	1,128	0,121
65	0,248	1,248	0,221
95	0,422	1,422	0,352
125	0,569	1,569	0,450
165	0,831	1,831	0,628

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14-d** bzw. **39-d**.

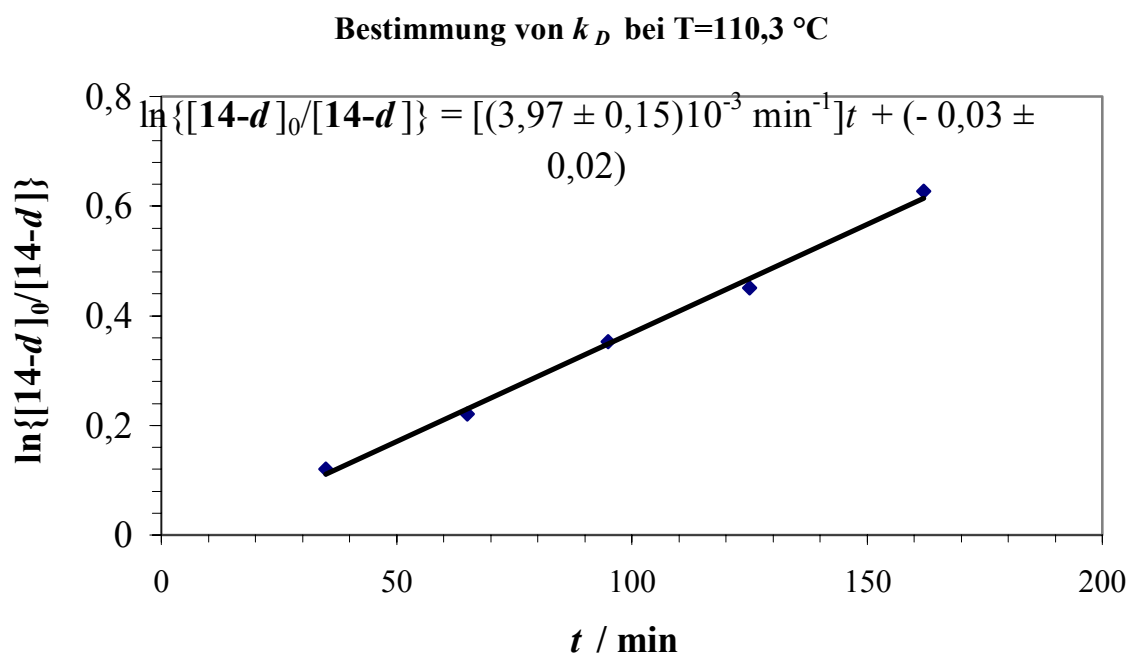


Abb. 160 Auftragung des Logarithmus $\{[14-d]_0/[14-d]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9958$)

Tab. 66 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_D der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** bei 120,8°C in Toluol- d_8 .

t/min	$I(39-d)^a/I(14-d)^a$	$[I(39-d)^a/I(14-d)^a]+1$	$\ln\{[14-d]_0/[14-d]\}$
0	0	1	0
15	0,126	1,126	0,120
25	0,304	1,304	0,265
35	0,435	1,435	0,361
45	0,669	1,669	0,512
55	0,797	1,797	0,586
65	1,005	2,005	0,696

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14-d** bzw. **39-d**.

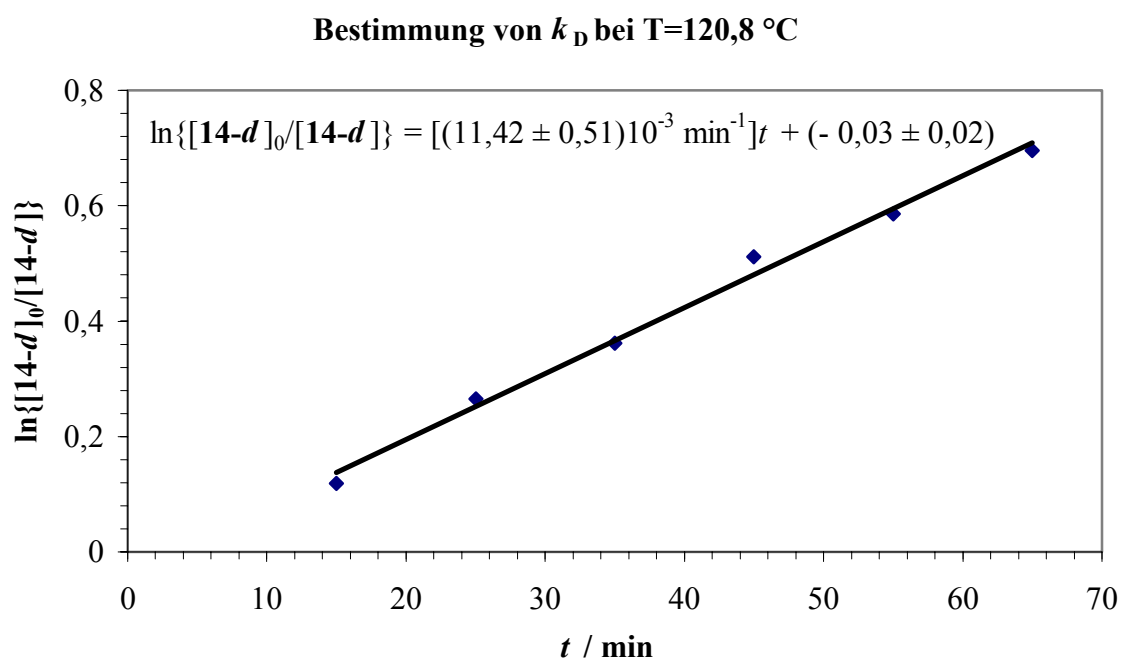


Abb. 161 Auftragung des Logarithmus $\{[14-d]_0/[14-d]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9923$)

Tab. 67 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_D der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** bei 130,0°C in Toluol- d_8 .

t/min	$I(39-d)^a/I(14-d)^a$	$[I(39-d)^a/I(14-d)^a] + 1$	$\ln\{[14-d]_0/[14-d]\}$
0	0	1	0
6	0,127	1,127	0,119
12	0,316	1,316	0,274
18	0,477	1,477	0,390
24	0,715	1,715	0,539
30	0,943	1,943	0,664
36	1,344	2,344	0,852

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14-d** bzw. **39-d**.

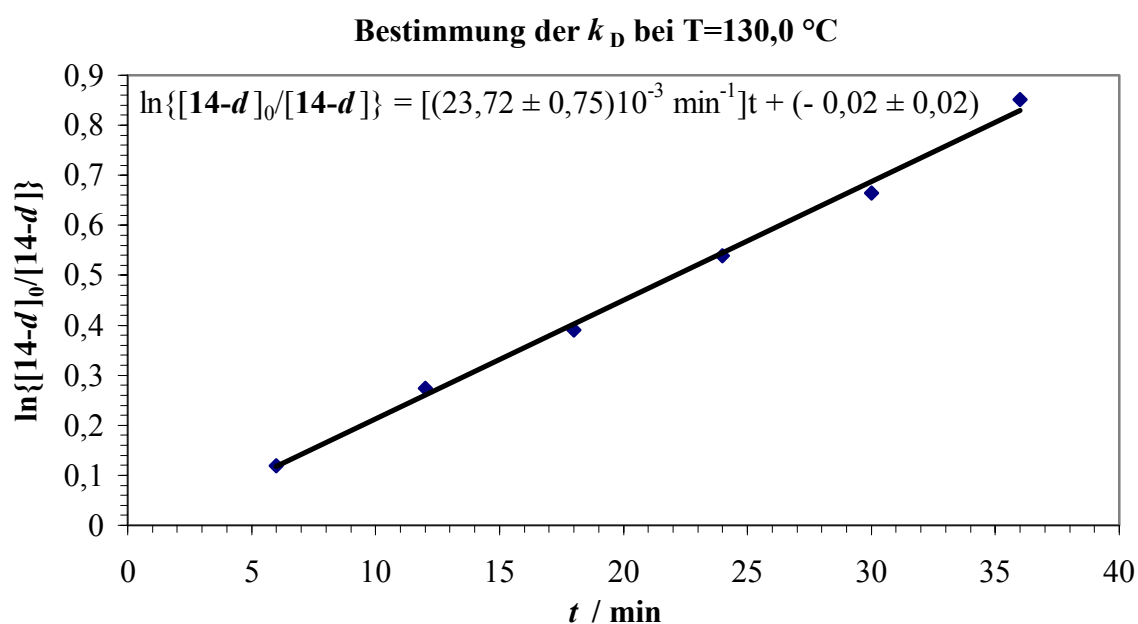


Abb. 162 Auftragung des Logarithmus $\{[14-d]_0/[14-d]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9960$)

Tab. 68 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** bei 140,0°C in Toluol- d_8 .

t/min	$I(39-d)^a/I(14-d)^a$	$[I(39-d)^a/I(14-d)^a] + 1$	$\ln\{[14-d]_0/[14-d]\}$
0	0	1	0
5	0,308	1,308	0,269
9	0,632	1,632	0,490
14	1,178	2,178	0,778
18	1,689	2,689	0,989
25	3,263	4,263	1,450

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14-d** bzw. **39-d**.

Bestimmung von k_D bei T=140,0 °C

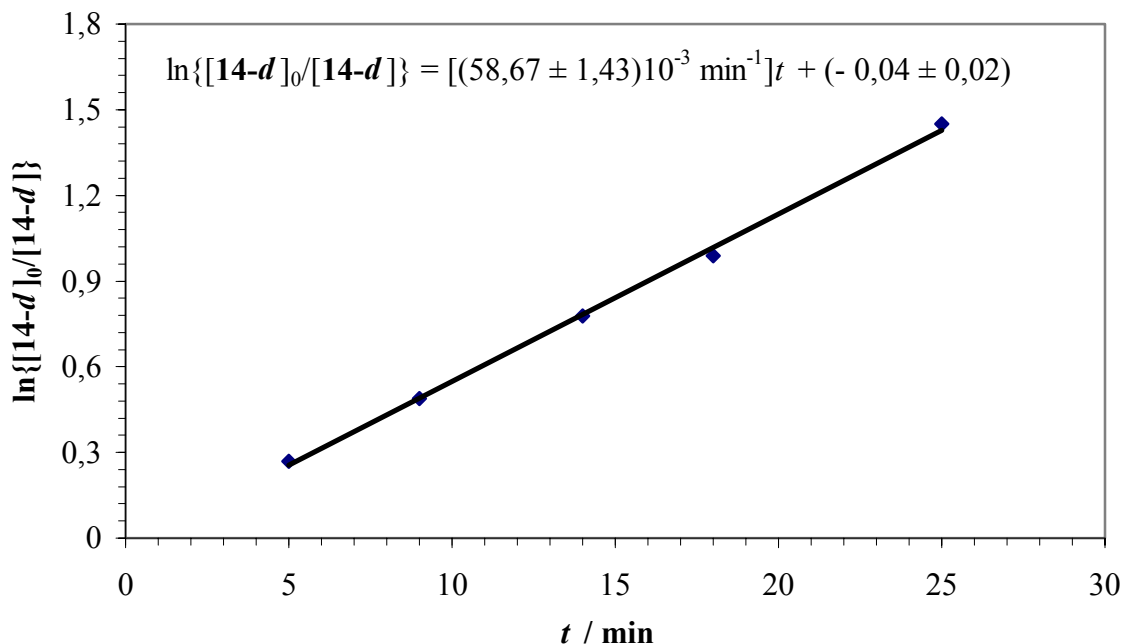


Abb. 163 Auftragung des Logarithmus $\{[14-d]_0 / [14-d]_t\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9982$)

1.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von $14 \rightarrow 39$ in Ethanol- d_5 und $14-d \rightarrow 39-d$ in Ethanol- d_6

Tab. 69 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei 59,0°C in Ethanol- d_5 .

t/min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	ln {[14] ₀ /[14]}
0	0	1	0
30	0,181	1,181	0,166
50	0,409	1,409	0,343
70	0,503	1,503	0,407
91	0,682	1,682	0,520
110	0,890	1,890	0,636
135	1,239	2,239	0,806
161	1,842	2,842	1,045
190	2,345	3,345	1,207

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

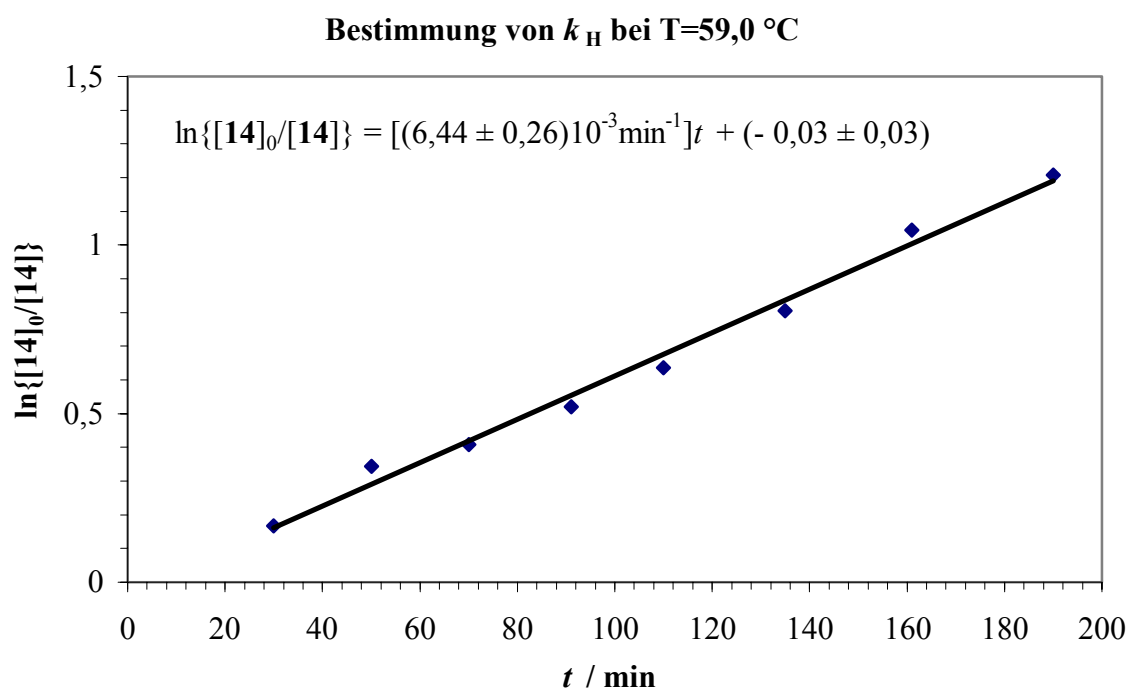


Abb. 164 Auftragung des Logarithmus $\{[14]_0 / [14]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9904$)

Tab. 70 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei 69,0°C in Ethanol- d_5 .

t/min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	ln {[14] ₀ /[14]}
0	0	1	0
30	0,059	1,059	0,578
40	0,993	1,993	0,690
50	1,375	2,375	0,865
65	1,841	2,841	1,044
80	2,461	3,461	1,241
90	3,177	4,177	1,430

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

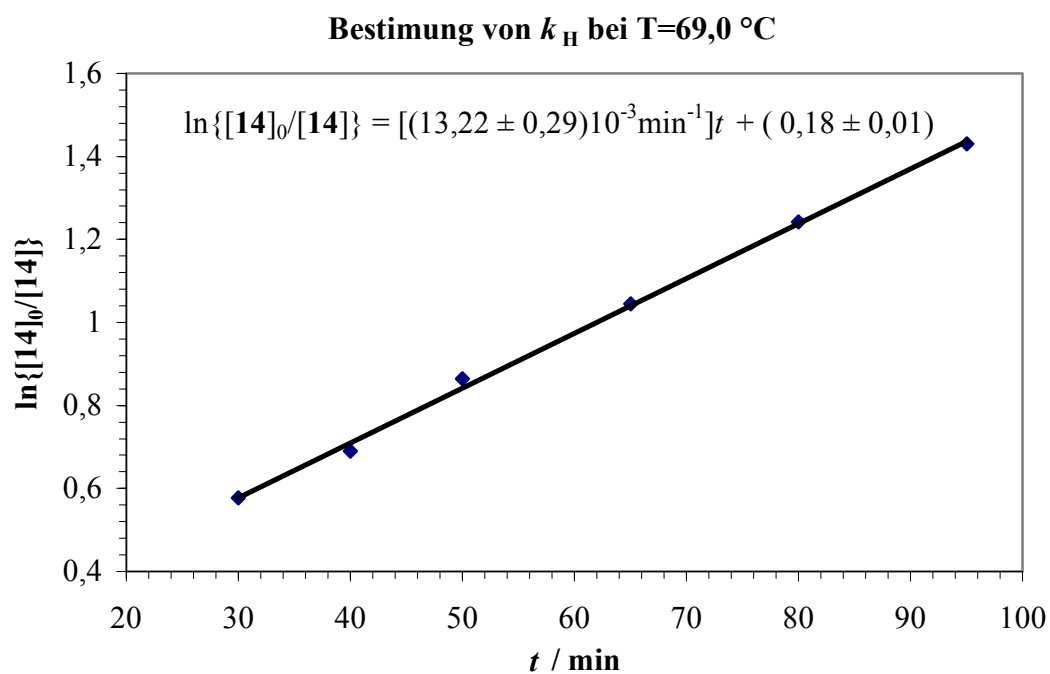


Abb. 165 Auftragung des Logarithmus $\{[14]_0/[14]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9981$)

Tab. 71 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei 79,5°C in Ethanol- d_5 .

t/min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	ln{[14] ₀ /[14]}
0	0	1	0
18	1,059	2,059	0,722
28	1,659	2,659	0,978
39	2,483	3,483	1,248
44	3,140	4,140	1,421
50	3,831	4,831	1,575

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

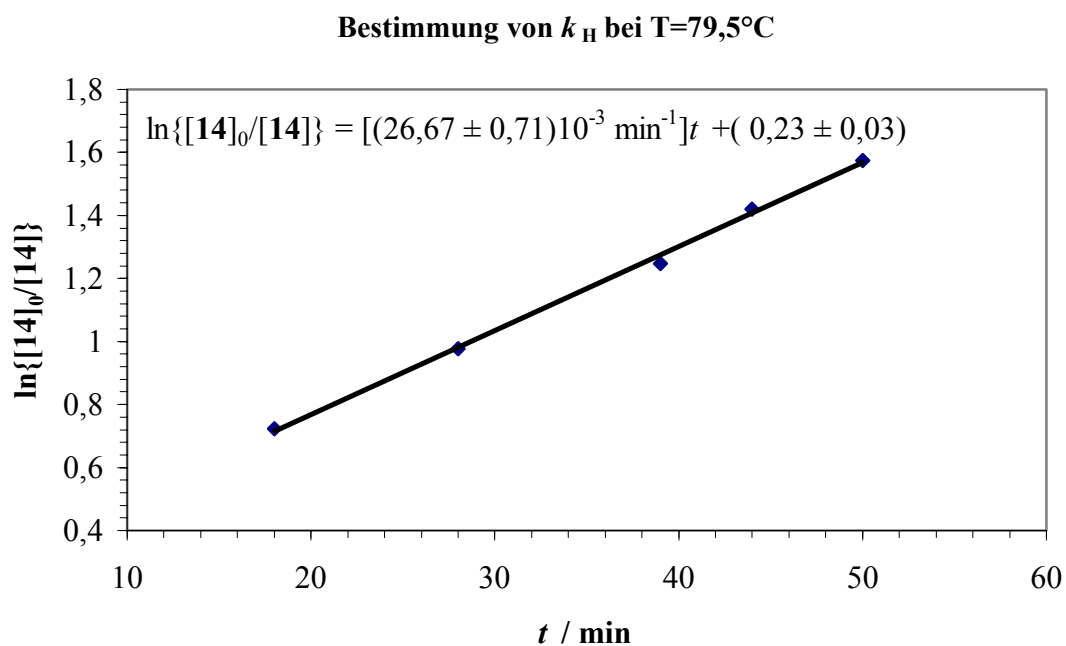


Abb. 166 Auftragung des Logarithmus $\{[14]_0/[14]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9979$)

Tab. 72 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei 88,5°C in Ethanol- d_5 .

t / min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	ln{[14] ₀ /[14]}
0	0	1	0
5	0,345	1,345	0,296
10	0,689	1,689	0,524
15	1,295	2,295	0,831
20	1,968	2,968	1,088
25	2,819	3,819	1,340

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

Bestimmung von k_H bei T=88,5°C

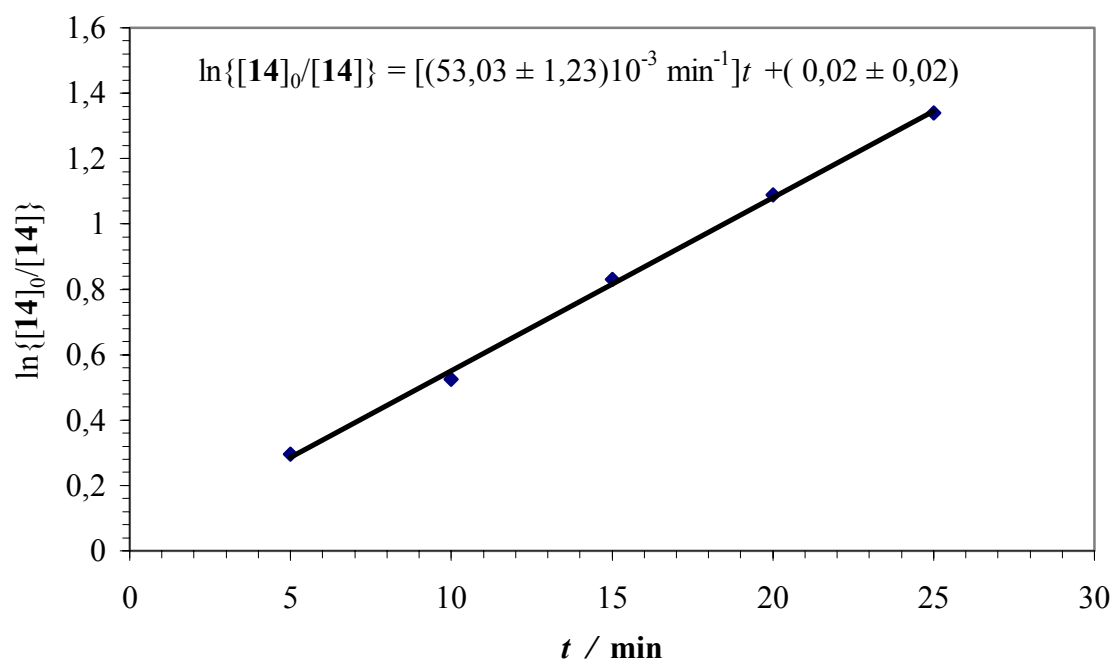


Abb. 167 Auftragung des Logarithmus $\{[14]_0 / [14]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9984$)

Tab. 73 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_H der Umlagerungsreaktion von **14** zu **39** bei 97,7°C in Ethanol- d_5 .

t/min	I(39) ^a /I(14) ^a	[I(39) ^a /I(14) ^a] + 1	$\ln\{[\mathbf{14}]_0/[\mathbf{14}]\}$
0	0	1	0
4	0,667	1,667	0,511
7	1,620	2,620	0,963
10	2,817	3,817	1,340
12	4,237	5,237	1,656
14	6,737	7,737	2,046

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14** bzw. **39**.

Bestimmung von k_H bei T=97,7°C

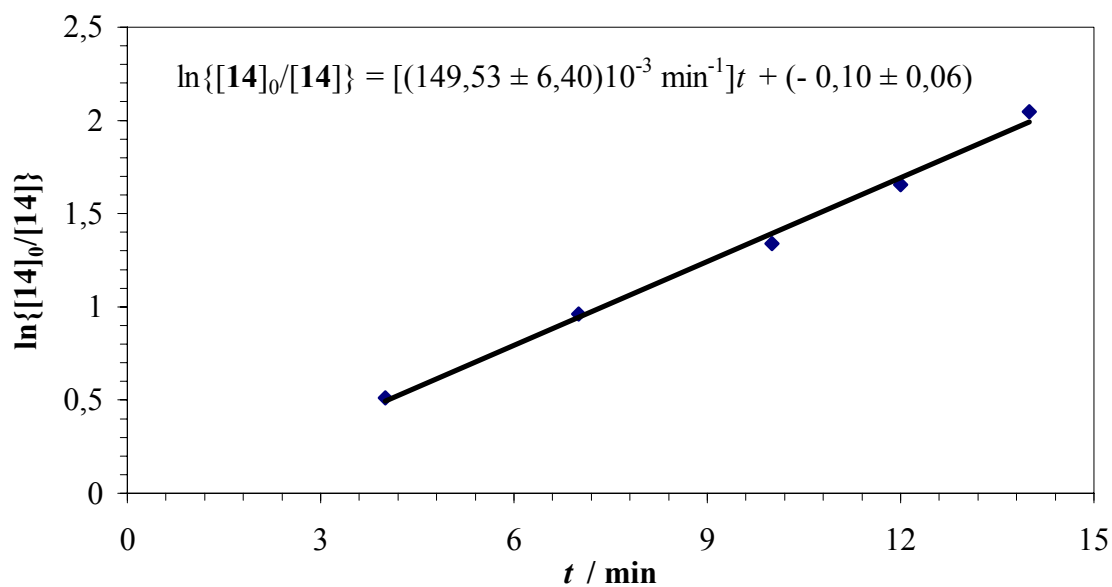


Abb. 168 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{14}]_0 / [\mathbf{14}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9945$)

Tab. 74 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_D der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** bei 83,7°C in Ethanol- d_6 .

t/min	$I(39-d)^a/I(14-d)^a$	$[I(39-d)^a/I(14-d)^a] + 1$	$\ln\{[14-d]_0/[14-d]\}$
0	0	1	0
30	0,139	1,139	0,130
60	0,290	1,290	0,255
81	0,428	1,428	0,356
120	0,654	1,654	0,503
140	0,849	1,849	0,614

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14-d** bzw. **39-d**.

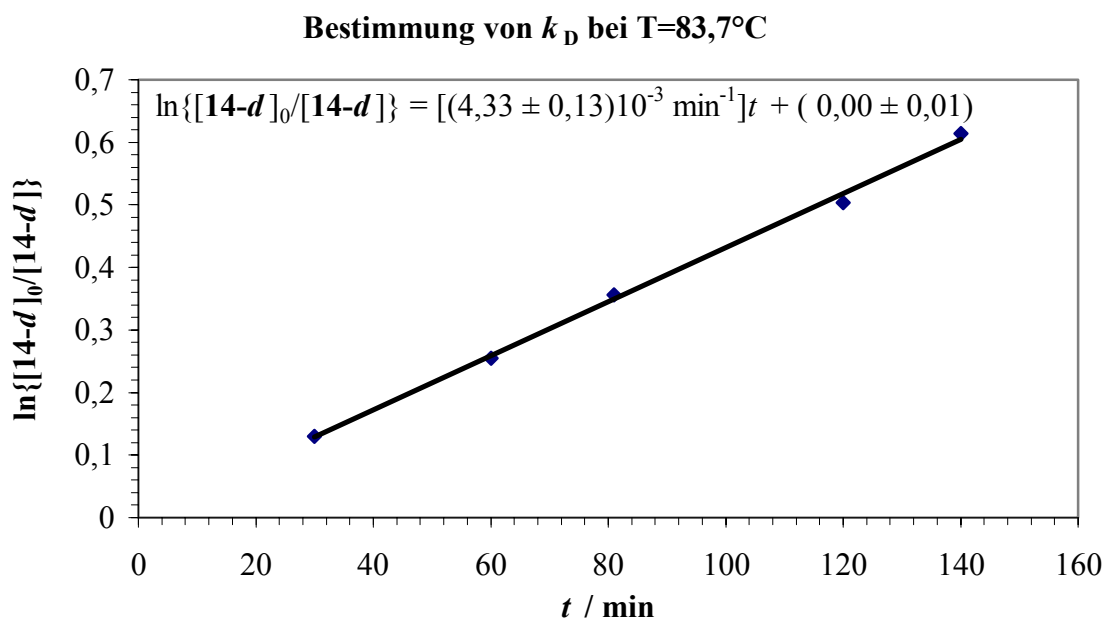


Abb. 169 Auftragung des Logarithmus $\{[14-d]_0/[14-d]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9975$)

Tab. 75 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_D der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** bei 94,4°C in Ethanol- d_6 .

t/min	$I(39-d)^a/I(14-d)^a$	$[I(39-d)^a/I(14-d)^a] + 1$	$\ln \{[14-d]_0/[14-d]\}$
0	0	1	0
10	0,107	1,107	0,102
25	0,346	1,346	0,297
40	0,583	1,583	0,460
55	0,981	1,981	0,684
65	1,251	2,251	0,811
80	1,790	2,790	1,026
90	2,261	3,261	1,182

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14-d** bzw. **39-d**.

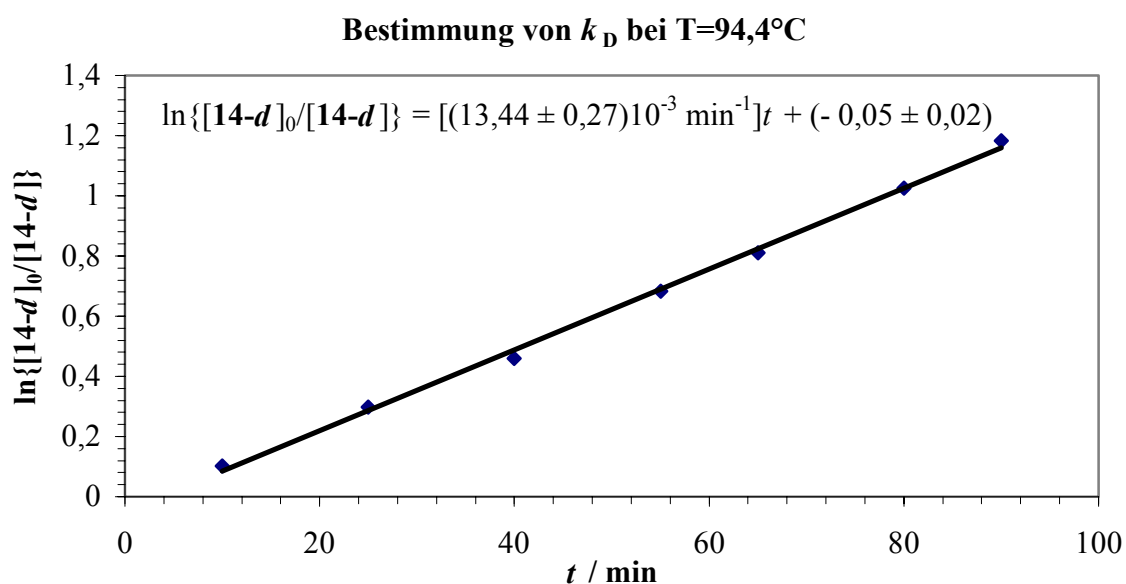


Abb. 170 Auftragung des Logarithmus $\{[14-d]_0/[14-d]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9979$)

Tab. 76 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_D der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** bei 106,2°C in Ethanol- d_6 .

t/min	$I(39-d)^a/I(14-d)^a$	$[I(39-d)^a/I(14-d)^a] + 1$	$\ln\{[14-d]_0/[14-d]\}$
0	0	1	0
10	0,290	1,290	0,254
18	0,619	1,619	0,482
25	1,020	2,020	0,703
32	1,475	2,475	0,906
40	2,471	3,471	1,244
47	3,493	4,493	1,503

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14-d** bzw. **39-d**.

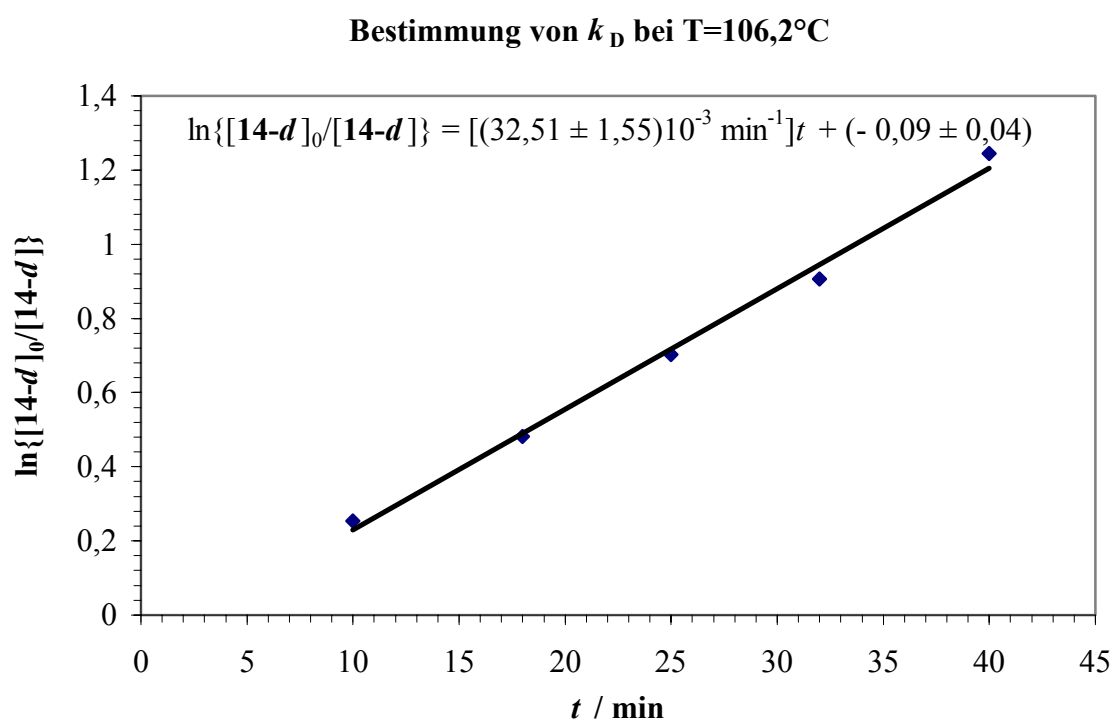


Abb. 171 Auftragung des Logarithmus $\{[14-d]_0/[14-d]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9933$)

Tab. 77 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_D der Umlagerungsreaktion von **14-d** zu **39-d** bei 116,2°C in Ethanol- d_6 .

t/min	I(39-d) ^a /I(14-d) ^a	[I(39-d) ^a /I(14-d) ^a] + 1	$\ln\{[\mathbf{14-d}]_0/[\mathbf{14-d}]\}$
0	0	1	0
5	0,290	1,290	0,254
9	0,819	1,819	0,598
13	1,423	2,423	0,885
17	2,190	3,190	1,160
22	3,910	4,910	1,591

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **14-d** bzw. **39-d**.

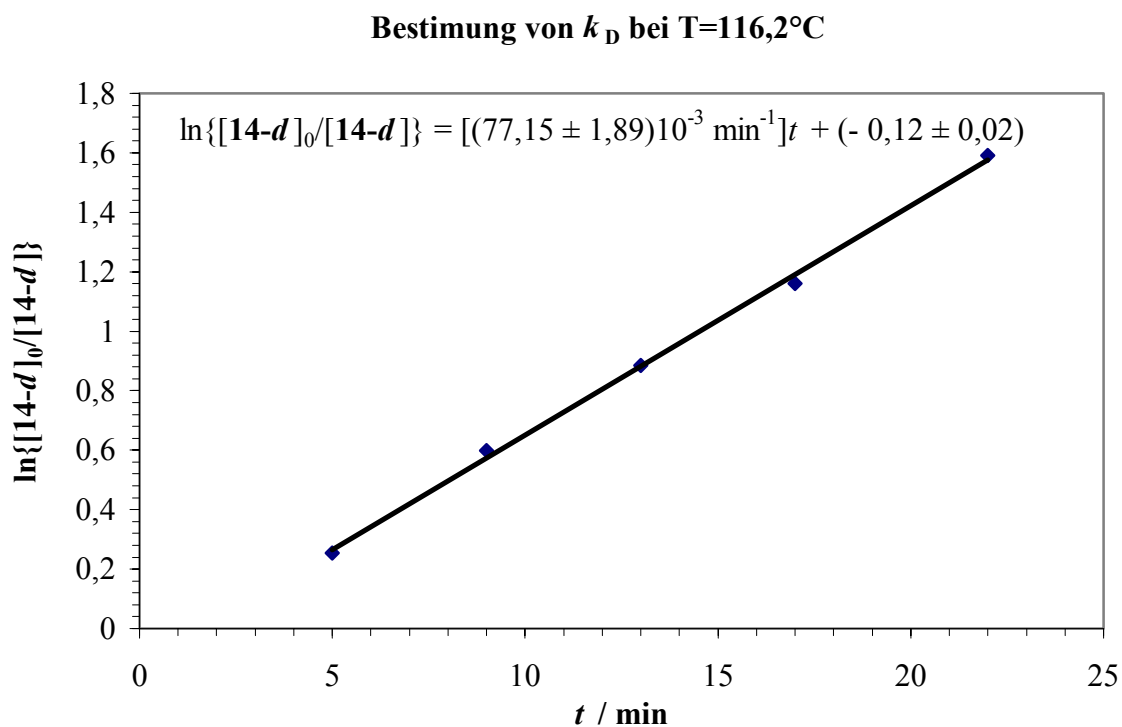


Abb. 172 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{14-d}]_0 / [\mathbf{14-d}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9982$)

2 Kinetische Daten Der Umlagerung von 63a → 58a

2.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von 63a → 58a in THF-*d*₈

Tab. 78 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k der Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** bei $-16,0^\circ\text{C}$ in THF-*d*₈.

t / min	$I(\mathbf{58a})^a/I(\mathbf{63a})^a$	$[I(\mathbf{58a})^a/I(\mathbf{63a})^a] + 1$	$\ln\{[\mathbf{63a}]_0/[\mathbf{63a}]\}$
0	0	1	0
45	0,046	1,046	0,045
90	0,075	1,075	0,072
150	0,132	1,132	0,124
210	0,187	1,187	0,176
270	0,238	1,238	0,214
330	0,345	1,345	0,296

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **63a** bzw. **58a**.

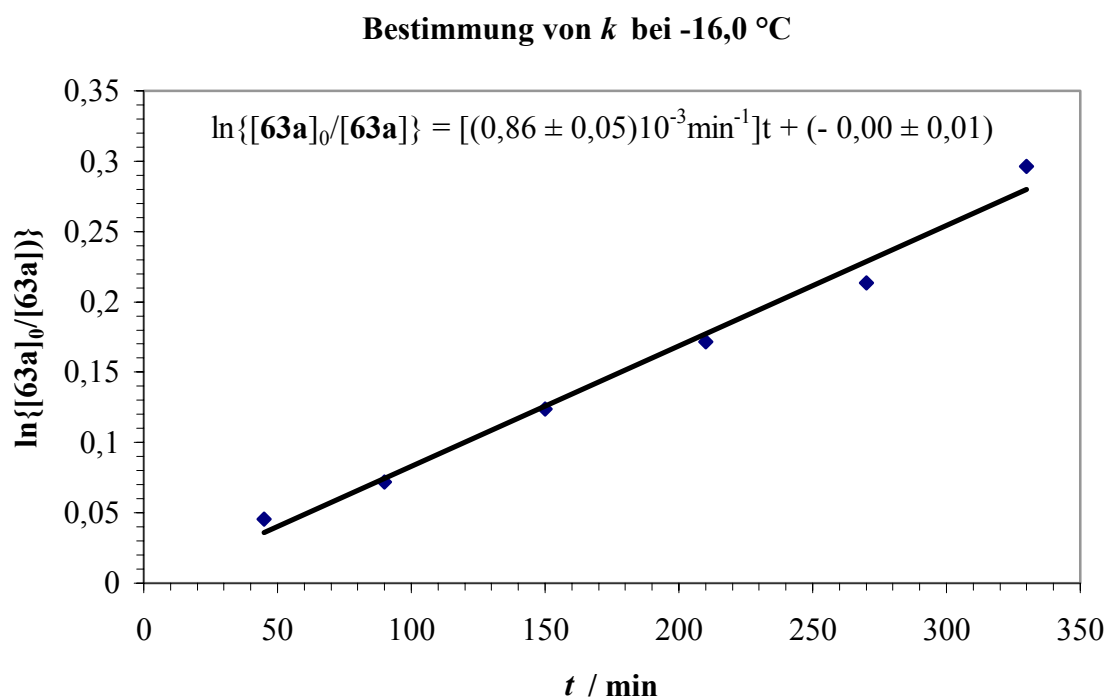


Abb. 173 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{63a}]_0/[\mathbf{63a}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9858$)

Tab. 79 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k der Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** bei $-6,0^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$.

t / s	$I(\mathbf{58a})^a/I(\mathbf{63a})^a$	$[I(\mathbf{58a})^a/I(\mathbf{63a})^a] + 1$	$\ln\{[\mathbf{63a}]_0/[\mathbf{63a}]\}$
0	0	1	0
600	0,084	1,084	0,081
1500	0,189	1,189	0,173
2700	0,344	1,344	0,296
4200	0,527	1,527	0,423
6240	0,910	1,910	0,647
7200	1,000	2,000	0,693

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **63a** bzw. **58a**.

Bestimmung von k bei $T = -6,0^\circ\text{C}$

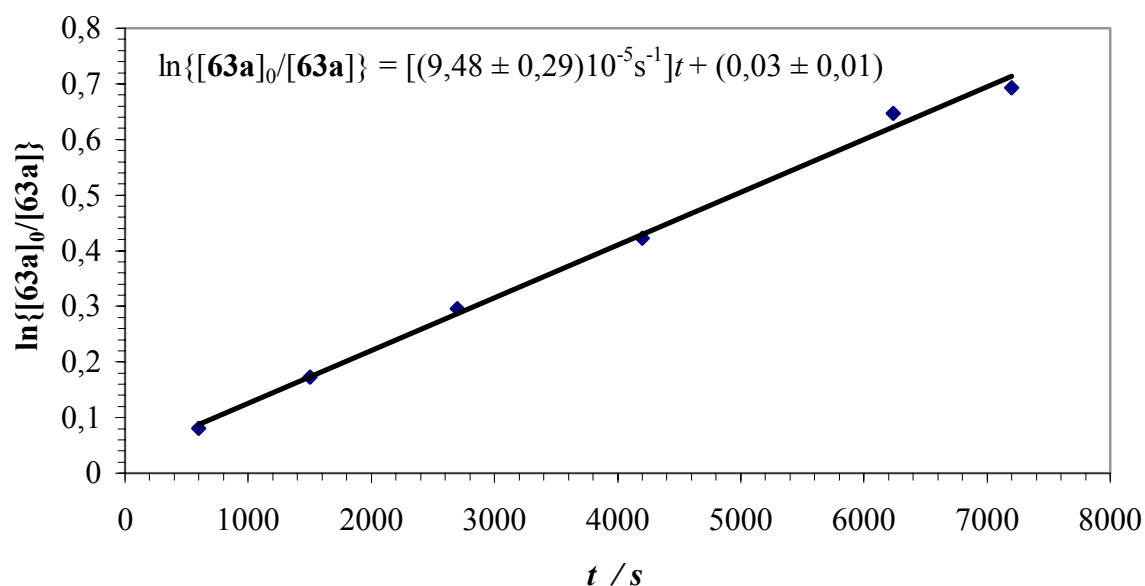


Abb. 174 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{63a}]_0 / [\mathbf{63a}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9962$)

Tab. 80 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k der Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** bei 4,0°C in THF- d_8 .

t/min	I(58a) ^a /I(63a) ^a	[I(58a) ^a /I(63a) ^a] + 1	ln {[63a] ₀ /[63a]}
0	0	1	0
900	0,334	1,334	0,288
1500	0,589	1,589	0,463
2100	0,960	1,960	0,673
2700	1,250	2,250	0,811
3300	1,527	2,527	0,927

^a Relative Intensitäten des ¹H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **63a** bzw. **58a**.

Bestimmung von k bei T = 4,0 °C

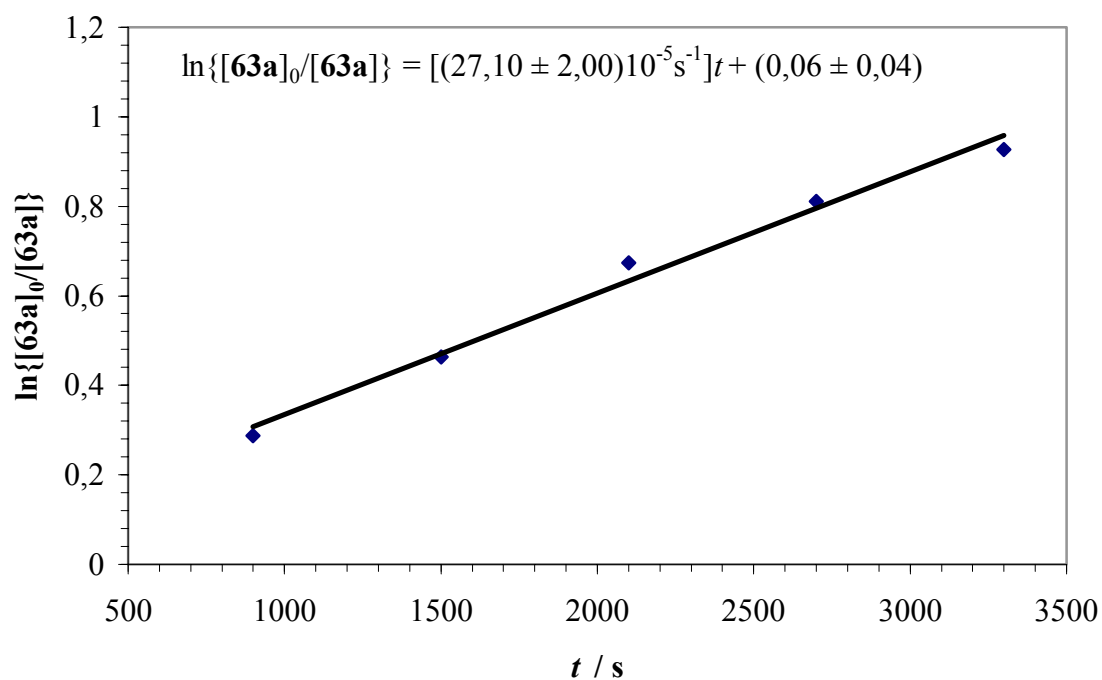


Abb. 175 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{63a}]_0/[\mathbf{63a}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9878$)

Tab. 81 Daten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k der Umlagerungsreaktion von **63a** zu **58a** bei 14,0°C in THF- d_8 .

t / s	$I(\mathbf{58a})^a/I(\mathbf{63a})^a$	$[I(\mathbf{58a})^a/I(\mathbf{63a})^a]+1$	$\ln\{[\mathbf{63a}]_0/[\mathbf{63a}]\}$
0	0	1	0
360	0,455	1,455	0,375
600	0,910	1,910	0,647
780	1,428	2,428	0,887
960	1,861	2,861	1,051
1140	2,501	3,501	1,253

^a Relative Intensitäten des ^1H NMR Signals der Cyclopentadienyl Gruppe von **63a** bzw. **58a**.

Bestimmung von k bei $T = 14.0^\circ\text{C}$

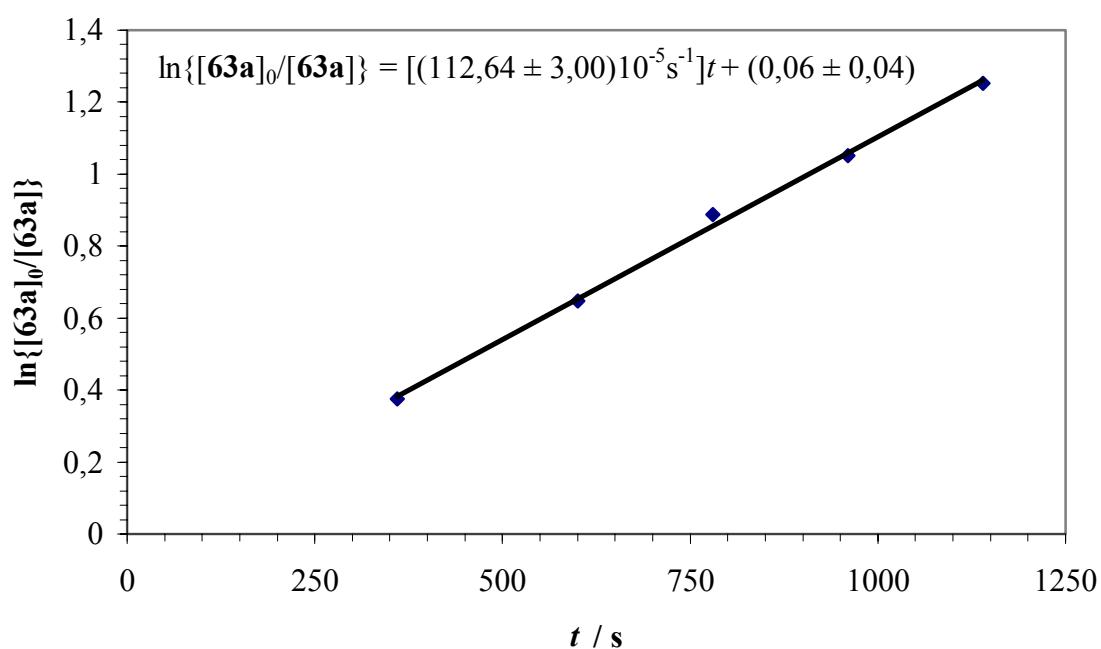


Abb. 176 Auftragung des Logarithmus $\{[\mathbf{63a}]_0 / [\mathbf{63a}]\}$ in Abhängigkeit der Zeit t . ($r^2 = 0,9975$)

I Literaturverzeichnis

- [1] Eine allgemeine Einführung geben: (a) Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie* B. G. Teubner, Stuttgart **1993**. (b) Hegedus, L.S.; *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**.
- [2] (a) Sharpless, K. B. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126. (b) Noyori, R. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108. (c) Knowles, W. S. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096.
- [3] Cadet de Cassicourt, L. C. *Mem. Mat. Phys.* **1760**, *3*, 623.
- [4] (a) Frankland, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *71*, 171. (b) Frankland, E. *J. Chem. Soc.* **1850**, *2*, 263.
- [5] Zeise, W. C. *Pogg. Ann.* **1827**, *9*, 932.
- [6] Schützenberger, M. P. *Annal. Chim. Phys.* **1868**, *15*, 100.
- [7] Mond, L.; Langer, C.; Quinke, F. *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749.
- [8] Schlenk, W.; Holz, J. *Ber.* **1917**, *50*, 262.
- [9] (a) Hieber, W.; Breu, R. *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 679. (b) Hieber, W. *Die Chemie* **1942**, *55*, 24. (c) Hieber, W. *Die Chemie* **1942**, *55*, 7. (d) Hieber, W. *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 463.
- [10] (a) Gilman, H.; Langham, W.; Jacoby, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106. (b) Gilman, H.; Jacoby, A. L. *J. Org. Chem.* **1938**, *3*, 108.
- [11] Grignard, V. *Compt. Rend.* **1900**, *130*, 1322.
- [12] (a) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature*, **1951**, *168*, 1039. (b) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632. (c) Fischer, E. O.; Hafner, W. *Zeitschrift für Naturforschung* **1955**, *10b*, 665.
- [13] (a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541. (b) Natta, G. *Scientif. Americ.* **1961**, *205*, 33.
- [14] Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.
- [15] (a) Fischer, E. O.; Kreis, G.; Kreiter, C. G.; Müller, J.; Huttner, G.; Lorenz, A. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618. (b) Fischer, E. O.; Kalder, H. J.; Köhler, F. H. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, C23-C27.
- [16] (a) Young, J. F.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G. *Chem. Comm.* **1965**, 131. (b) Coffey, R. S. *Imperial Chemical Industries, Brit. Pat.* **1,121,642**.
- [17] Billington, D. C.; Pauson, P. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 1560. (b) Shore, N. E.

- Org. React.* **1991**, 40, 1.
- [18] Dötz, K. H. *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672.
- [19] Übersichten: (a) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124. (b) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413.
- [20] (a) Stille, J. K. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1771. (b) Mitchell, T. N. *Synthesis* **1992**, 803.
- [21] (a) Suzuki, A. *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 178. (b) Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1749. (c) Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 629.
- [22] (a) Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5518. (b) De Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473.
- [23] (a) Smid, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sedlmeier, J.; Sieber, R.; Rüttinger, R.; Kojer, H. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255. (b) Smid, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sedlmeier, J.; Sieber, R.; Sabble, A. *Angew. Chem.* **1962**, 74, 93.
- [24] Tani, K.; Yamagata, T.; Akutagawa, S.; Komobayashi, H.; Taketomi, T.; Takaya, H.; Miyashita, A.; Noyori, R.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5200.
- [25] Foster, D. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 255.
- [26] Knowles, W. S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106.
- [27] Seebach, D. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1363.
- [28] Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197.
- [29] Ipaktschi, J.; Müller, B. G.; Glaum, R. *Organometallics* **1994**, 13, 1044.
- [30] Übersichtsartikel zu Übergangsmetall-Vinylidenkomplexen: (a) Werner, H. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 435. (b) Bruce, M. I.; Swinger, A. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 59. (c) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197.
- [31] (a) Davidson, A.; Solar, J. P. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, C8-C12. (b) Boland, B. E.; Fam, S. A.; Hughes, R. P. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, C29-C32. (c) Lompfrey, J. R.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5518.
- [32] Berke, H. *Z. Naturforsch.* **1980**, 35B, 86.
- [33] (a) Birdwhistell, K. R.; Burgmaier, S. J. N.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7789. (b) Werner, H.; Rappert, T. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 669. (c) Höhn, A.; Otto, H.; Dziallas, M.; Werner, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 852.
- [34] Werner, H.; Garcia alonso, F. J.; Otto, H.; Wolf, J. *Z. Naturforsch.* **1988**, 43B, 722.
- [35] Kostic, N. M.; Fenske, R. F. *Organometallics* **1982**, 1, 974.
- [36] Mayr, A.; Schaefer, K. C.; Huang, E. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1517.

- [37] Barrett, A. G. M.; Carpenter, N. E.; Sabat, M. J. *Organomet. Chem.* **1988**, 352, C8-C12.
- [38] Ittle, S. D.; Ibers, J. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 33.
- [39] Winston, P. B.; Burgmaier, S. J. N.; Tonker, T. L.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1986**, 5, 1707.
- [40] (a) Jensen, J. H.; Morokoma, K.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 1981. (b) Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6133. (c) Gallo, M. M.; Hamilton, T. P.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8714.
- [41] Bruce, M. I.; Swinecer, A. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 59 und die Reference drin.
- [42] Silvestre, J.; Hoffmann, R. *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1461.
- [43] (a) Trost, B. M.; Flygar, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5476. (b) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197. (b) Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Zanolini, F.; Frediani, P.; Albinati, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5453. (c) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Kumegawa, N.; Satoh, T.; Satoh, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9604. (d) Trost, B. M.; Dyker, G.; Kulawiec, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7809. (e) Mahé, R.; Sasaki, Y.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1518. (f) Landon, S. J.; Shulman, P. M.; Geoffroy, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6739.
- [44] (a) Puerta, M. C.; Valerga P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 977-1025. (b) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 311. (c) Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 47, 45. (d) Werner, H. *Nachr. Chem. Technol. Lab.* **1992**, 40, 435-444. (e) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197. (f) Werner, H. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1077. (g) Davies, S. G.; McNally, J. P.; Smallridge, A. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 1. (h) Antonova, A. B.; Johansson, A. A. *Russ. Chem. Rev.* **1989**, 58, 693-710. (i) Bruce, M. I.; Swincer, A. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 59-128.
- [45] (a) Bustelo, E.; Carbo, J. J.; Lledos, A.; Mereiter, K.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3311. (b) De Angelis, F.; Sgamellotti, A.; Re, N. *Organometallics* **2002**, 21, 2715. (c) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Bernardo, C.; Pérez-Carreño, E.; García-Granda, S. *Organometallics* **2001**, 20, 5177.

- [46] (a) Templeton, J. L.; Winston, P. B.; Ward, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7713. (b) Templeton, J. L.; Ward, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3288.
- [47] (a) De Angelis, F.; Sgamellotti, A.; Re, N. *Organometallics*, **2002**, *21*, 2715 (b) Bustelo, E.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2391. (c) Tokunaga, M.; Suzuki, T.; Koga, N.; Fukushima, T.; Horiuchi, A.; Wakatsuki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11917. (d) Baya, M.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 4291. (e) Bustelo, E.; De los Ríos, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Monatsheft. Chem.* **2000**, *131*, 1311. (f) Baya, M.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E.; Vela, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 2585. (g) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Pérez-Carreño, E.; García-Granda, S. *Organometallics* **1999**, *18*, 2821. (h) Pérez-Carreño, E.; Paoli, P.; Ienco, A.; Mealli, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1315. (i) Bustelo, E.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 4563. (j) Stegmann, R.; Frenking, G. *Organometallics* **1998**, *17*, 2089. (k) Oliván, M.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *Organometallics* **1998**, *17*, 897. (l) De los Ríos, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6529. (m) Wakatsuki, Y.; Koga, N.; Werner, H.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 360. (n) De los Ríos, I.; Tenorio, M. J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6529. (o) Wakatsuki, Y.; Koga, N.; Yamazaki, H.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8105.
- [48] (a) Antonova, A. B.; Kolobova, N. E.; Petrovsky, P. V.; Obezyuk, N. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1089. (b) Nesmeyanov, A. N.; Aleksandrov, G. G.; Antonova, A. B.; Anisimov, K. N.; Kolobova, N. E.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, C36.
- [49] [Co]: (a) Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Vacca, A.; Zanolini, F. *Organometallics* **1991**, *10*, 3687. – [Rh]: (b) Werner, H.; Baum, M.; Schneider, D.; Windmüller, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 1089. (c) Werner, H.; Rappert, T.; Wiedemann, R.; Wolf, J.; Mahr, N. *Organometallics* **1994**, *13*, 2721. (d) Rappert, T.; Nürnberg, O.; Mahr, N.; Wolf, J.; Werner, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 4156. (e) Bianchini, C.; Masi, D.; Meli, A.; Peruzzi, M.; Ramírez, J. A.; Vacca, A.; Zanolini, F. *Organometallics* **1989**, *8*, 2179. – [Ir]: (f) Werner, H.; Lass, R. W.; Gevert, O.; Wolf, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 4077. (g) Werner, H.; Höhn, A.; Schluz, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*

- 1991**, 777. (h) Höhn, A.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 255. (i) Höhn, A.; Otto, H.; Dziallas, M.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 825. (j) García Alonso, F. J.; Höhn, A.; Wolf, J.; Otto, H.; Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 406.
- [50] (a) Pérez-Carreñ, E.; Paoli, P.; Ienco, A.; Mealli, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 8, 1315.
- [51] (a) Bullock, R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 165. (b) Lomprey, J. R.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5518. (c) Martin, M.; Gevert, O.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2275. (d) Bianchini, C.; Innocenti, P.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanolini, F. *Organometallics* **1996**, 15, 272. (e) Shen, J. Y.; Slugovc, C.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 268, 69.
- [52] (a) Gemel, C.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G.; Mauthner, K.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593-594, 342. (b) Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Bernando, C.; Borge, J.; García-Granda, S. *Organometallics* **1997**, 16, 2483. (c) Nombel, P.; Lugan, N.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, C22.
- [53] Stegmann, R.; Frenking, G. *Organometallics* **1998**, 17, 2089.
- [54] (a) Bianchini, C.; Purches, G.; Zanolini, F.; Peruzzini, M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 272, 1. (b) Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bordignon, E.; Cazzaro, F.; Ianelli, S.; Pellizi, G. *Organometallics* **1995**, 14, 4114.
- [55] (a) Stang, P. J.; Rappoport, Z.; Hanack, M.; Subramanian, L. R. *Vinyl Cations*; Academic Press: New York, United States of America, 1979. (b) Stang, P. J.; Dueber, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2602. (c) Grob, C. A.; Cseh, G. *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 194.
- [56] Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*, B. G. Teubner : Stuttgart, Germany, 1990.
- [57] Bruce, M. I.; Wallis, R. C. *Aust. J. Chem.* **1979**, 32, 1471.
- [58] (a) Birdwhistell, K. R.; Nieter, S. J.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7789. (b) Templeton, J. L.; Bennett, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3288.
- [59] Für eine Molekülorientierte Einführung siehe Wagnière, G. H. *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*. VCH. Weinheim Helvetica Chimica Acta. Basel. **1993**.

- [60] (a) *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials* (Hrsg.: Williams, D. J.) (*ACS Symp. Ser.* **1983**, 233). (b) *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives* (Hrsg.: Marder, S. R.; Sohn, J. E.; Stucky, G. D.) (*ACS Symp. Ser.* **1991**, 455)
- [61] *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials and Crystals, Vols. 1, 2* (Hrsg.: Chemla, D. S.; Zyss, J.). Academic Press. New York. **1987**.
- [62] (a) Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W. *Phys. Rev.* **1961**, 7, 118. (b) Miller, R. C.; Kleinman, D. A.; Savage, A. *Phys. Rev. Lett.* **1963**, 11, 146. (c) Miller, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 17. (d) Boyd, G. D.; Miller, R. C.; Nassau, K.; Bond, W. L.; Savage, A. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 234. (e) Miller, R. C.; Boyd, G. D.; Savage, A. *Appl. Phys. Lett.* **1965**, 6, 77. (f) Chen, C.; Liu, G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, 16, 203.
- [63] Ashkin, A.; Boyd, G. D.; Dziedzic, J. M.; Smith, R. G.; Ballman, A. A.; Nassau, K. *Appl. Phys. Lett.* **1966**, 9, 72.
- [64] (a) *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers* (Hrsg.: Prasad, P. N.; Ulrich, D. R.) Plenum. New York. **1988**. (b) Dehu, C.; Meyers, F.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6198.
- [65] Davydov, B. L.; Dunina, V. V.; Zolin, V. F.; Koreneva, L. G. *Opt. Spectrosc. Engl. Trans.* **1973**, 34, 267.
- [66] (a) Frazier, C.; Harvey, M. A.; Cockerham, M. P.; Hand, H. M.; Chauchard, E. A.; Lee, C. H. *J. phys. Chem.* **1986**, 90, 5703. (b) Calabrese, J. C.; Cheng, L. T.; Green, J. C.; Marder, S. R.; Tam, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227. (c) Marder, S. R. in *Inorganic Materials* (Hrsg.: Bruce, D. W.; O'Hare, D.), Wiley, Chichester, **1992**, S. 136.
- [67] Geoffrey, G. L.; Wrighton, M. S. *Organometallic Photochemistry*, Academic Press. New York. **1979**.
- [68] Coe, B. J.; Jones, C. J.; McCleverty, J. A.; Bloor, D.; Kolinsky, P. V.; Jones, R. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1485.
- [69] Uhlig, S. *Mechanistische Studien zur η^1 -Vinylidenkomplex \rightarrow η^2 -Alkinkomplex-Isomerisierung und synthetische Anwendung von Carbonylvinylidenkomplexen des Wolframs. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen, 2002.*
- [70] (a) Abd-Elzaher, M. M.; Weibert, B.; Fischer, H. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 669, 6. (b) Karl, C. C.; Joneleit, S.; Weißenbach, K.; Fischer, H. *J.*

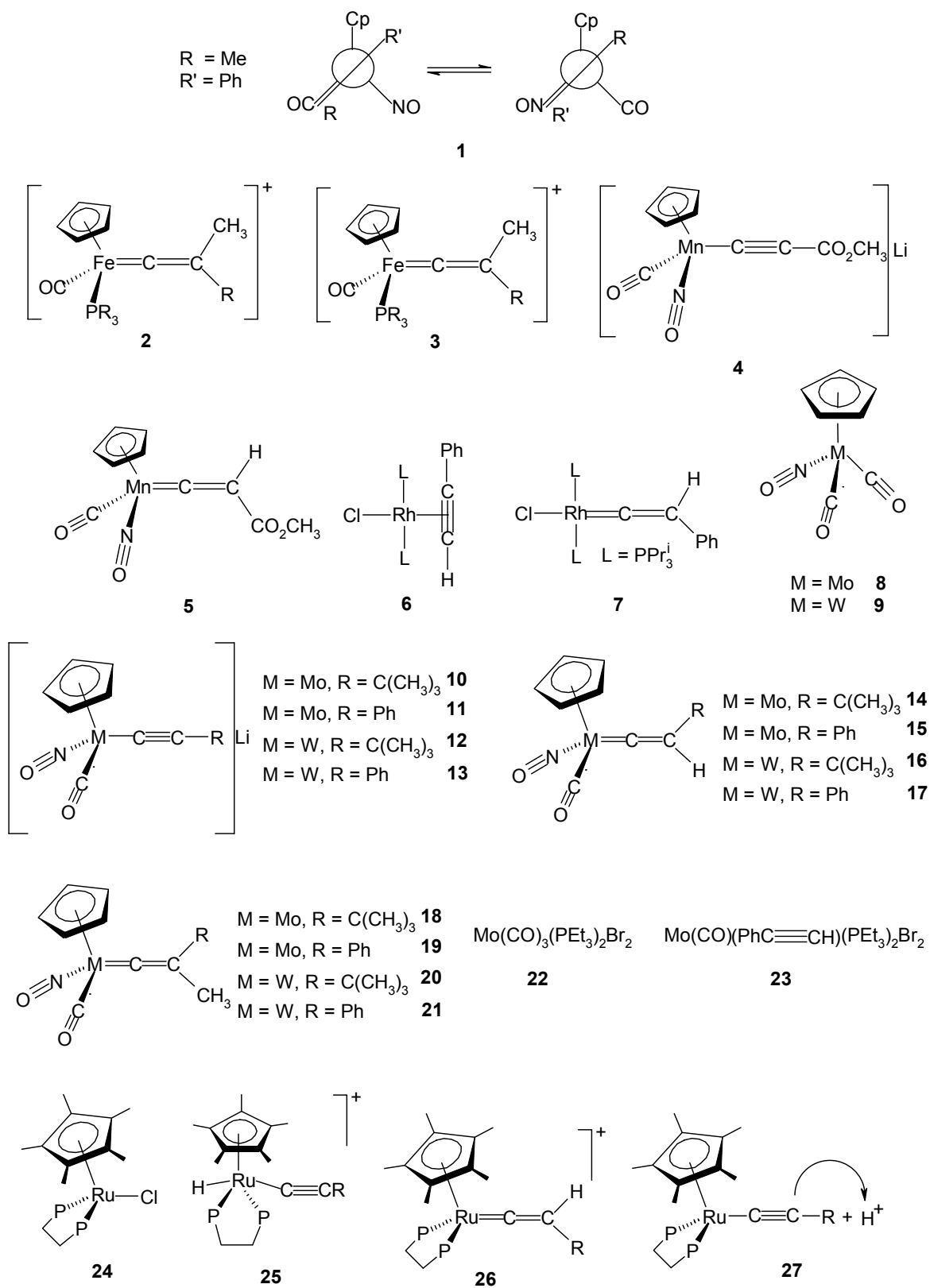
- Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 464. (c) Roth, G.; Reindl, D.; Gockel, M.; Troll, C.; Fischer, H. *Organometallics* **1998**, 17, 1393. (d) Fischer, H.; Podschadly, O.; Roth, G.; Herminghaus, S.; Klewitz, S.; Heck, J.; Houbrechts, S.; Meyer, T. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 321. (e) Fischer, H.; Leroux, F.; Roth, G.; Sumpf, R. *Organometallics* **1996**, 15, 3723. (f) Fischer H.; Volkland H.; Früh, A.; Stumpf, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 267. (g) Fischer H.; Podschadly, O.; Früh, A.; Troll, C.; Stumpf, R.; Schlageter, A. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2667. (h) Bauer, D.; Härter, P.; Herdtweck, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 829. (i) Barrett, A. G.; Sturgess, M. A. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3940. (j) Barrett, A. G.; Sturgess, M. A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3811.
- [71] Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Organische Chemie: ein weiterführendes Lehrbuch*; VCH: Weinheim, Germany, 1995.
- [72] (a) Westheimer, F. H. *Chem. Rev.* **1961**, 61, 265. (b) Wiberg, K. B. *Chem. Rev.* **1955**, 55, 713.
- [73] (a) Bethell, D.; Hare, G. J.; Kearney, P. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 684. (b) Motell, E. L.; Boone, A. W.; Fink, W. H. *Tetrahedron* **1978**, 34, 1619. (c) Bell, R. P.; Cox, B. G. *J. Chem. Soc. B* **1971**, 783. (d) Kwart, H.; Latimore, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3770. (e) Pryor, W. A.; Kneipp, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5584. Siehe auch zitierte Literatur in diesen Veröffentlichungen.
- [74] Logan, S. R. *Grundlagen der chemischen Kinetik*; WILEY-VCH: Weinheim, Germany, **1997**.
- [75] Bunnett, J. F. *Kinetics in Solution in Techniques of Chemistry, Volume VI: Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions/Third Edition*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, United States of America, **1974**.
- [76] (a) Moore, W. J.; Hummel, D. O. *Physikalische Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin, Germany, 1986. (b) Wedler, G. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*; WILEY-VCH: Weinheim, Germany, **1997**.
- [77] Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms/Second Edition*; McGraw-Hill, Inc.: New York, United States of America, **1995**.
- [78] Dötz, K. H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schubert, U.; Weiss, K. *Transition Metal Carbene Complexes*; Verlag Chemie: Weinheim, **1983**.
- [79] Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.

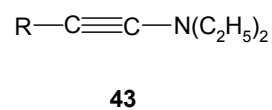
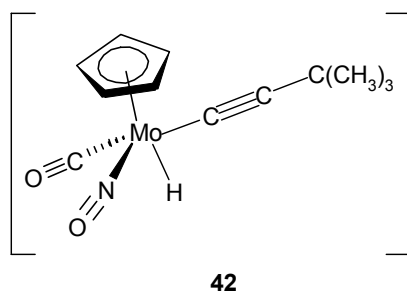
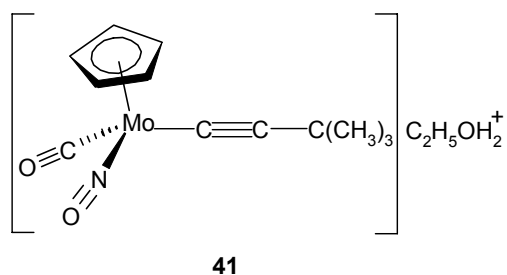
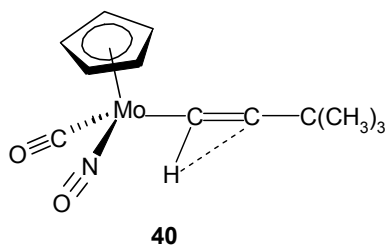
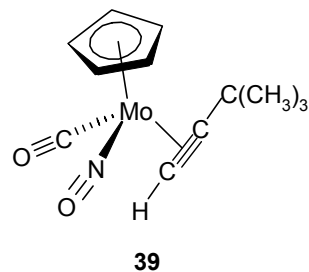
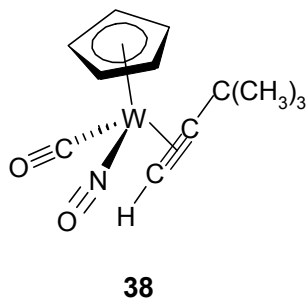
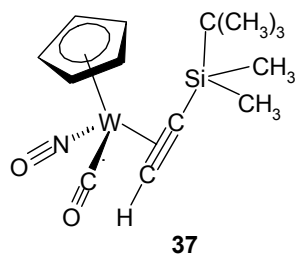
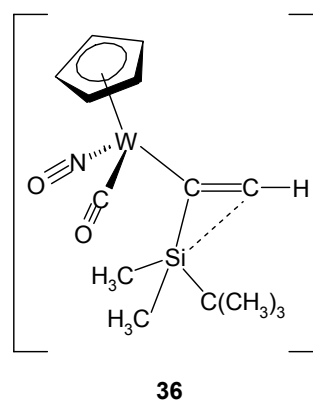
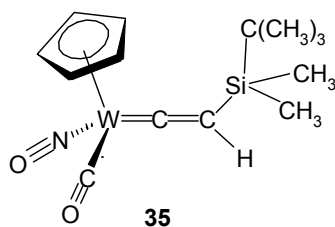
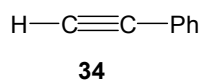
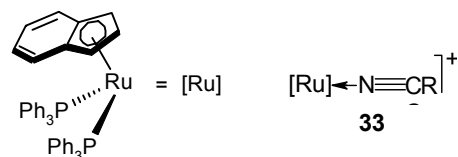
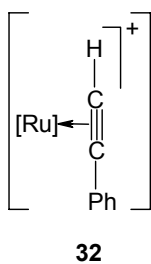
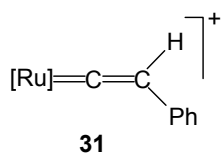
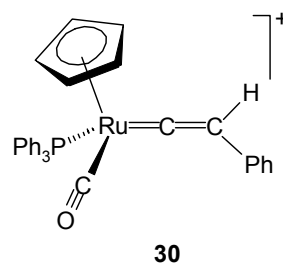
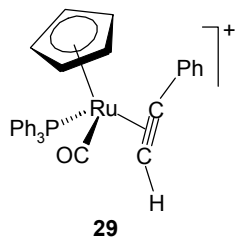
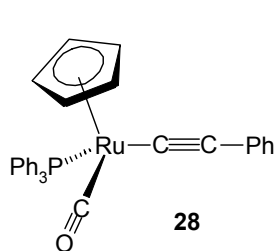
- [80] Clays, K.; Persoons, A. *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285.
- [81] Stadler, S.; Dietrich, R.; Bourhill, G.; Bräuchle, C.; Pawlik, A.; Grahn, W. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 271.
- [82] Paralite Optical Parametrical Oscillator, LAS GmbH.
- [83] Farrell, T.; Manning, A. R.; Mitchell, G.; Heck, J.; Meyer-Friedrichsen, T.; Malessa, M.; Wittenburg, C.; Prosenc, M. H.; Cunningham, D.; McArdle, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1677.
- [84] (a) Oudar, L. J.; Chemla, D. S. *Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664. (b) Hendrickx, E.; Clays, K.; Dehu, C.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3547.
- [85] Kessler, H. *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237.
- [86] Ipaktschi, J.; Uhlig, S.; Dülmer, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 2840.
- [87] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*; Stuttgart. New York, **2002**.
- [88] (a) Dötz, K. H.; Naock, R.; Müller, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 302. (b) Casey, C. P.; Schusterman, A. J.; Vollendorf, N. W.; Haller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2417. (c) Parlier, A.; Rudler, H.; Daran, J. C.; Alvarez, C.; Delgado Reyers, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *327*, 339.
- [89] Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H. *Acta Cryst.* **2003**, C59, o338-o339.
- [90] Stille, J. K.; Charlene Smith; Anderson, O. P.; Miller, M. M. *Organometallics* **1989**, *8*, 1040.
- [91] Bax, A.; Griffey, R.; Hawkins, B. L. *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 301.
- [92] Bax, A.; Summers, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093.
- [93] (a) Jones, E. R. H.; Marszak, I.; Bader, H. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1578. (b) Coffman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1978. (c) Manich, C.; Chang, F. T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 418.
- [94] Durch Kupfer-Salze katalysierte Aminomethylierungen von Alkinen: (a) Tramontini, M.; Angiolini, L. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1791. (b) Tramontini, M. *Synthesis* **1973**, 703.
- [95] (a) Franklin, A. S.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 505. (b) Overman, L. E.; Rodriguez-Campos, I. M. *Synlett* **1992**, 995. (c) Arnold, H.; Overman, L. E.; Sharp, J.; Witschel, M. C. *Org. Synth.* **1992**, *70*, 111. (d) Overman, L. E.; Sharp, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 612. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 901.

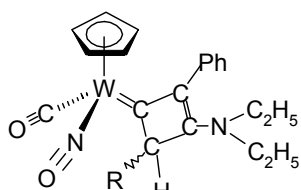
- [96] (a) Maryanoff, B. E.; Zhang, H.; Cohen, J. H.; Turchi, I. J.; Maryanoff, C. A. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1431. (b) Rehn, S.; Ofial, A. R.; Mayr, H. *Synthesis*, **2003**, 1790. (c) Huang, H.; Sung, W.; Liu, R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6193. (d) Ofial, A. R.; Mayr, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 143. (e) Caderas, C.; Lett, R.; Overman, L. E.; Rabinowitz, M. H.; Robinson, L. A.; Sharp, M. J.; Zablocki, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9073. (f) Lin, N.; Overman, L. E.; Rabinowitz, M. H.; Robinson, L. A.; Sharp, M. J.; Zablocki, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9062. (g) Fischer, M. J.; Overman, L. E. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1447. (h) Scola, P. M.; Weinreb, S. M. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3248.
- [97] Ipaktschi, J.; Müller, B. G.; Glaum, R. *Organometallics* **1994**, *13*, 1044.
- [98] (a) Ipaktschi, J.; Reimann, K.; Serafin, M.; Dülmer, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *670*, 66. (b) Ipaktschi, J.; Mirzaei, F.; Demuth-Eberle, G. J.; Beck, J.; Serafin, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3965.
- [99] (a) Cantrell, G. K.; Geib, S. J.; Meyer, T. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 3562. (b) Wiberg, K. B.; Nakaji, D. Y.; Morgan, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3527.
- [100] (a) Yi, C. S.; Geoffroy, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3806. (b) Johanes, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8130. (c) Schrock, R. R. In *Reaction of Coordinated Ligands*; Brateman, P. S., Ed.; Plenum: New York, 1986; Vol. 1, pp 221-283.
- [101] Ipaktschi, J.; Mohseni-Ala, J.; Dülmer, A.; Steffens, S.; Wittenburg, C.; Heck, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4902.
- [102] (a) Koradin, C.; Polborn, K.; Knochel, P. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2651. (b) Huang, H.; Sung, W.; Liu, R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6193.
- [103] Übersichtartikel zu En-Reaktionen: (a) Bibas, H.; Koch, R.; Wentrup, C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2619. (b) Viola, A.; Collins, J. J.; Phillip, N.; Locke, J. S. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5067. (c) Ripoll, J.; Vallée, Y. *Synthesis* **1993**, 659. (d) Brozillieri, R. M.; Weinreb, S. M. *Synthesis* **1995**, 347. (e) Viola, A.; Collins, J. J.; Phillip, N. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3765.
- [104] Fischer, H.; Roth, G.; Reindl, D.; Troll, C. *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *454*, 133.
- [105] (a) Ipaktschi, J.; Mohsseni-Ala, J.; Uhlig, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4313. (b) Ipaktschi, J.; Klotzbach, T.; Dülmer, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 5281. (c)

- Ipaktschi, J.; Demuth-Eberle, G. J.; Mirzaei, F.; Müller, B. G.; Beck, J.; Serafin, M. *Organometallics* **1995**, *14*, 3335.
- [106] Demuth-Eberle, G. *Synthetische und mechanistische Studien am Beispiel von Vinyliden- und η^2 -Alkinkomplexen des Wolframs*; Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen, 1996.
- [107] Klotzbach, T. *Reaktionen von Wolfram-Vinylidenkomplexen mit Chlorphosphinen als Nucleophil sowie Addition von Chlordiphenylphosphin an η^1 -Alkynyl-Komplexe des Wolframs : Synthese, Kristallstrukturen und Eigenschaften von mononuklearen-, monocyclischen- und bicyclischen Wolframkomplexen*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen, 2001.

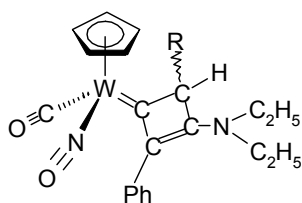
J Formelverzeichnis



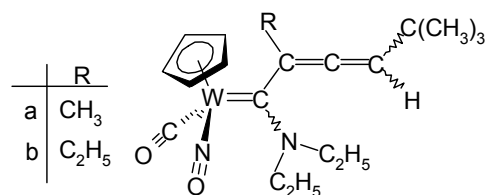




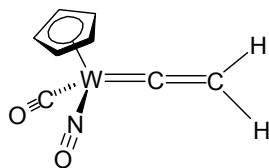
44



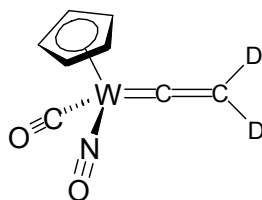
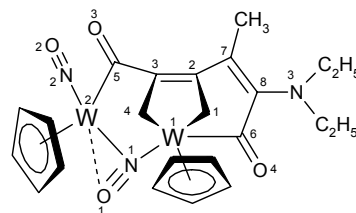
45



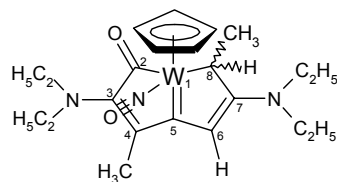
46



47

47-d₂

48



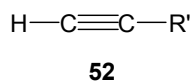
49



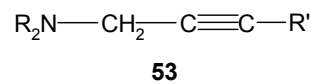
50



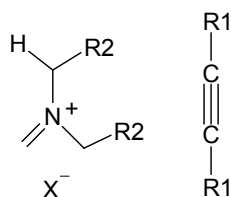
51



52



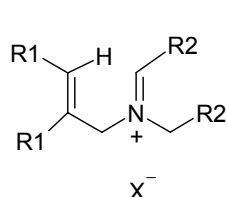
53



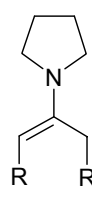
54



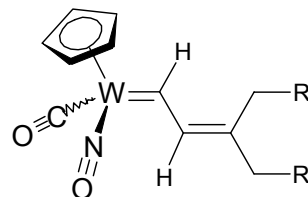
55



56



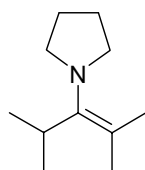
57a-d



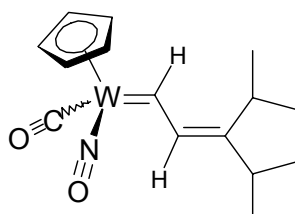
58a-d

- a) R = -(CH₂)₃-
 b) R = -(CH₂)₂-
 c) R = CH₃
 d) R = CH(CH₃)₂

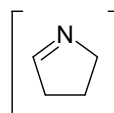
X⁻ = SbCl₆⁻ oder SnCl₅⁻



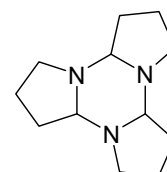
57e



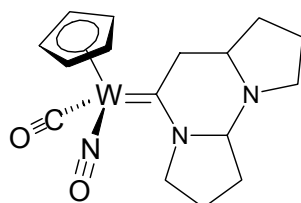
58e



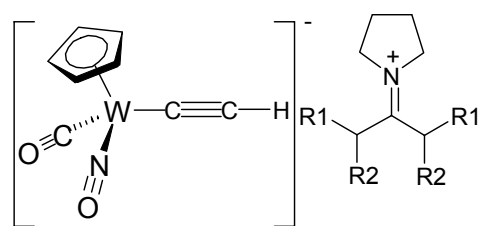
59



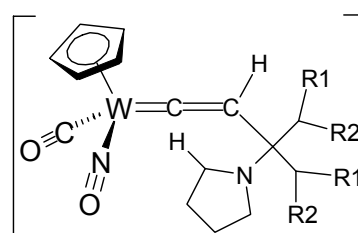
60



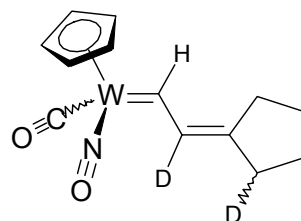
61



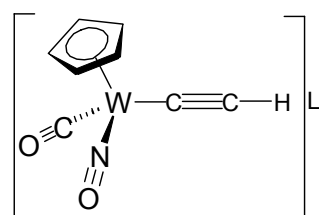
62a-e



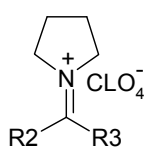
63a-f



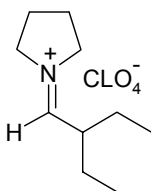
64



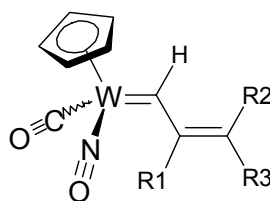
65



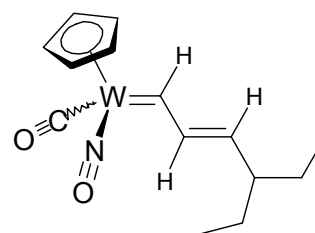
66a-c



66d



67a-c



67d

66a $R_2 = R_3 = -(CH_2)_5-$

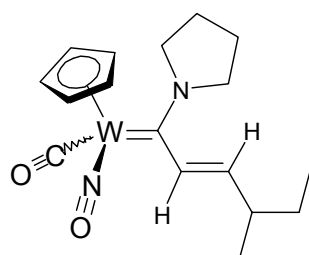
66b $R_2 = R_3 = CH_3$

66c $R_2 = H, R_3 = CH(CH_3)_2$

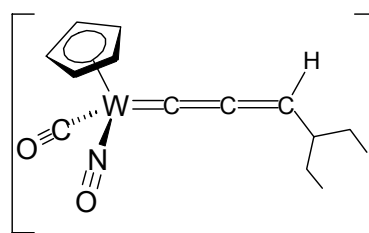
67a $R_1 = Ph, R_2 = R_3 = -(CH_2)_5-$

67b $R_1 = H, R_2 = R_3 = CH_3$

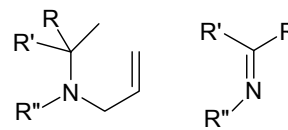
67c $R_1 = H, R_2 = H, R_3 = CH(CH_3)_2$



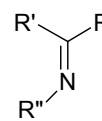
68



69



70

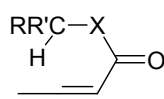


71

$R, R' = H, \text{ alkyl, vinyl}$
 $R'' = H, \text{ Me, allyl}$

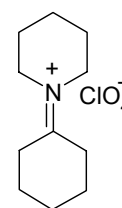


72



73a: $R = R' = H; X = O$

73b: $R = R' = H; X = NCH_3$



74

1) η^1 -Vinylidene to η^2 -Alkyn Isomerization of Tungsten and Molybdenum Complexes

European Journal of Inorganic Chemistry

Volume 2003, Issue 24, Date: December 2003, Pages: 4313-4320

Junes Ipaktschi, Javad Mohsseni-Ala, Sascha Uhlig

2) Addition of Ynamins to the Tungsten η^1 -Vinylidene Complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})\text{-W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{R})$

Organometallics

2004, 23(21), Pages 4902-4901

Junes Ipaktschi, Javad Mohsseni-Ala, Ansgar Dülmer, Stefan Steffens, Christian Wittenburg, and Jürgen Heck

3) Reaction of Tungsten η^1 -Acetylide Complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})\text{W-C}\equiv\text{C-R}]\text{Li}$ With Iminium Ions

Organometallics

2005, XX, XX

Junes Ipaktschi, Javad Mohsseni-Ala, Ansgar Dülmer, Christoph Loschen, Gernot Frenking